

ตอนที่ 1
โฟโตเคมี
(PHOTOCHEMISTRY)

บทที่ 1 หลักการทางโฟโตเคมี

1.1 บทนำ

โฟโตเคมี (photochemistry) เป็นการศึกษาเกี่ยวกับผลทางเคมีและทางกายภาพที่เกี่ยวข้องเมื่อสสารได้รับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) แล้วเกิดการเร้าอิเล็กตรอน (electronic excitation) ถ้ากล่าวให้ง่ายกว่านี้ก็จะได้ว่า โฟโตเคมีเป็นการศึกษาปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับพลังงานจากแสง (รังสี) วิชานี้เพิ่งได้รับความสนใจอย่างจริงจังจากนักเคมีและนักฟิสิกส์เมื่อไม่นานมานี้เอง ทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanical theory) ได้ช่วยให้เราเข้าใจอย่างมีระบบถึงปฏิสัมพันธ์ (interaction) ของแสง (ซึ่งเป็นรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่ง) ต่อสสาร ถึงแม้ว่าจะมีทฤษฎีที่ทันสมัยเกี่ยวกับเรื่องโฟโตเคมีแล้วก็ตาม แต่การศึกษาโฟโตเคมีก็ยังไม่เจริญมากเท่าที่ควรจะเป็น ทั้งนี้ เนื่องมาจากสาเหตุหลายประการ เช่น ขาดเครื่องมือที่เป็นแหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เหมาะสม และความยุ่งยากในการวิเคราะห์ส่วนผสมของสารผลิตภัณฑ์ (product) ที่เกิดขึ้น แต่เมื่อมีการปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์ มีการพัฒนาวิธีทางสเปกโตรสโคปี และมีอุปกรณ์สำหรับกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ตผลิตออกมาขายกันมากขึ้น ทำให้มีการศึกษาวิชานี้มากขึ้น

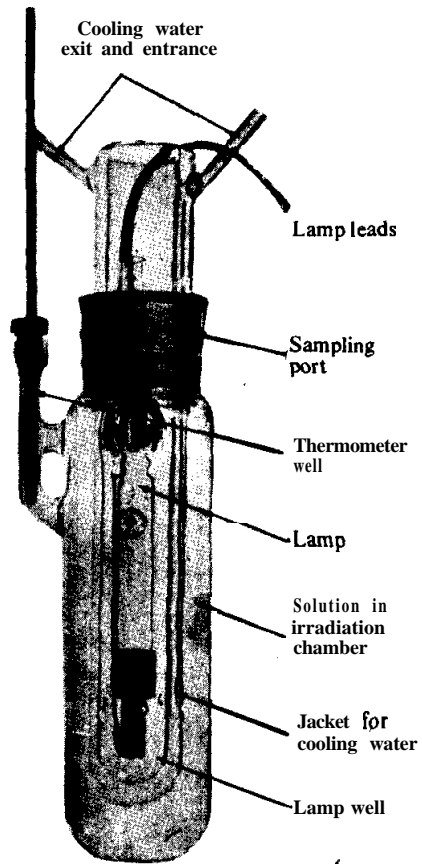
ในการพิจารณาปฏิกิริยาโฟโตเคมี (photochemical reactions) นั้น ข้อแรกที่จะต้องนึกถึงคือ สารประกอบที่เรากล่าวถึงจะต้องดูดกลืน (absorb) แสงซึ่งมาจากแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสม และการที่โมเลกุลจะดูดกลืนแสงได้นั้นก็ต้องมีแบนด์การดูดกลืน (absorption band) หรือระดับพลังงาน (energy levels) ตรงกับพลังงานของแสงที่ปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิด สเปกตรัมการดูดกลืนของอิเล็กตรอน (electronic absorption spectra) ของสารประกอบอินทรีย์ มักจะมีแบนด์ที่ค่อนข้างกว้าง ช่วงการดูดกลืนของสารประกอบอินทรีย์บางประเภทได้แสดงไว้ในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ช่วงความยาวคลื่นทั่วไปของแบนด์การดูดกลืนพลังงานขั้นต่ำสุดของสารประกอบอินทรีย์บางประเภท

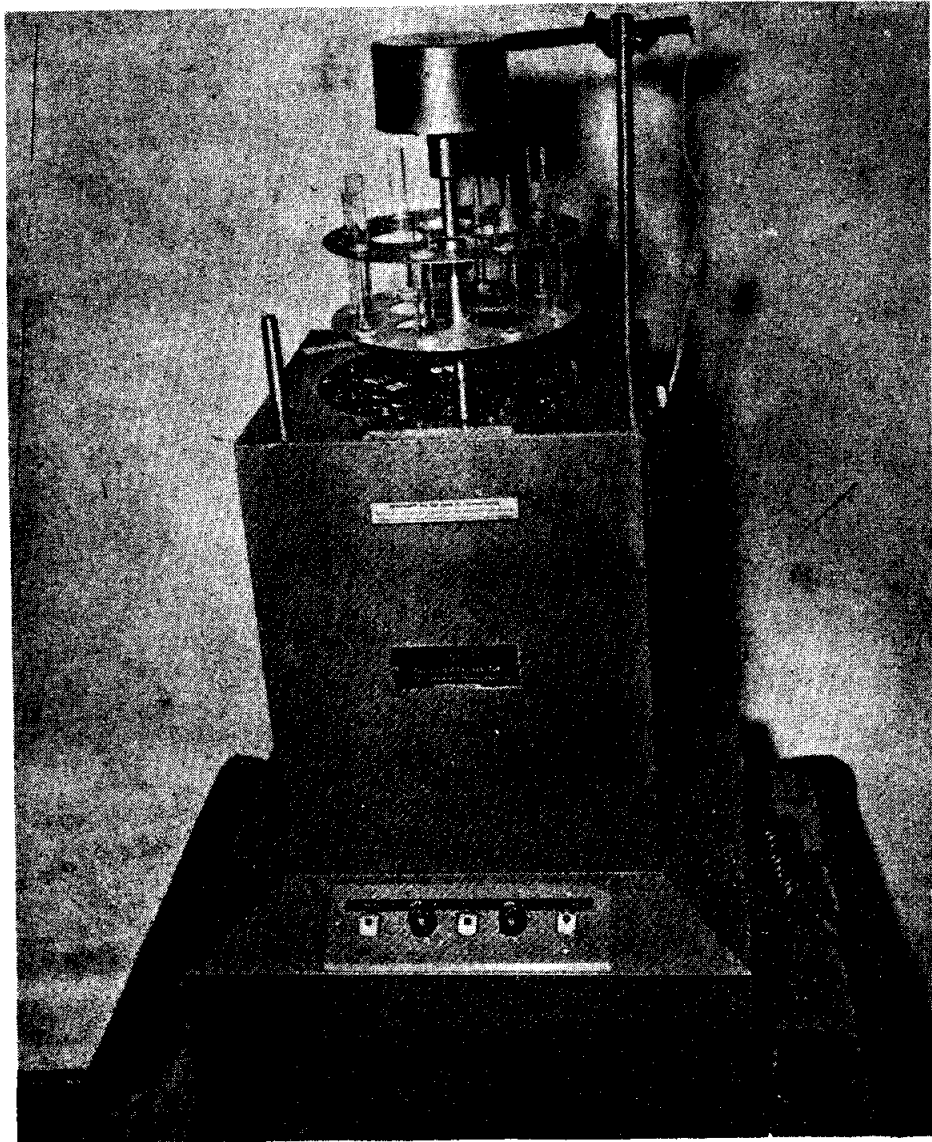
Compound	Absorption maxima (nm)
Simple alkenes	190-200
Alicyclic dienes	220-250
Cyclic dienes	250-270
Styrenes	270-300
Saturated ketones	270-280
a, P-Unsaturated ketones	310-330
Aromatic ketones and aldehydes	280-300
Aromatic compounds	250-280

แหล่งกำเนิดแสงที่นิยมใช้กันมากที่สุดได้แก่ mercury arc lamp ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นที่ 254, 313 และ 366 nm เป็นส่วนใหญ่ องค์ประกอบของแสงเราควบคุมได้โดยการใช้ filter ตัวอย่างเช่น ถ้าสร้างเครื่องมือให้แสงผ่านแก้วไพเร็กซ์ (pyrex) แสงที่มีความยาวคลื่นมากกว่า 300-310 nm เท่านั้นที่จะผ่านไปถึงสารตัวอย่างที่จะทำปฏิกิริยาได้ เพราะแสงที่มีพลังงานสูงกว่านี้ (ความยาวคลื่นสั้นกว่า) จะถูกแก้วไพเร็กซ์ดูดกลืนไว้ ถ้าต้องการแสงที่มีพลังงานสูงกว่าจะต้องใช้แก้วควอทซ์ (fused quartz) เพราะควอทซ์ให้แสงที่มีความยาวคลื่นต่ำผ่านได้ จนถึงความยาวคลื่นประมาณ 200 nm

สำหรับเทคนิคในด้านการทดลองทางโฟโตเคมีนั้น จะเปลี่ยนแปลงแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับชนิดของงานที่ทำ เทคนิคที่นิยมใช้มากในทางโฟโตเคมีอินทรีย์ (organic photochemistry) ได้แก่การฉายแสง (หรือ “ฉายรังสี”) แบบภายในและแบบภายนอก (internal and external irradiation) การฉายแสงแบบภายในจะใช้ mercury arc lamp อยู่ในช่องว่างซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายของส่วนผสมปฏิกิริยา (เรียกว่า immersion well) และมีน้ำหมุนเวียนเพื่อนำความร้อนที่เกิดจากแหล่งกำเนิดแสงออกไป ในการเลือก



รูปที่ 1.1 ภาพที่ใช้ทำปฏิกิริยาโฟโตเคมีประเภทที่เป็น *immersion well*



รูปที่ 1.2 เครื่องทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีที่ใช้การฉายแสงแบบภายนอก

ความยาวคลื่นของแสงนั้น ทำได้โดยการเลือกใช้ immersion well ที่เป็นแก้วไพเร็กซ์หรือควอทซ์ ดังกล่าวมาแล้ว รูปที่ 1.1 เป็นภาพขณะที่ใช้ทำปฏิกิริยาโฟโตเคมีประเภทที่เป็น immersion well ส่วนการฉายแสงแบบภายนอกนั้น อาจมีได้หลายลักษณะ ตัวอย่างเครื่องมือที่สะดวกชนิดหนึ่งสำหรับกรณีนี้จะมี lamps 3 ชุด ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นสูงสุดเป็น 253.7, 300 และ 350 nm และเราเลือกใช้แสงที่มีความยาวคลื่นที่ต้องการได้ ภาพขณะที่บรรจุส่วนผสมของปฏิกิริยาจะล้อมรอบด้วย lamps เหล่านี้ โดยมีพัดลมช่วยระบายความร้อนหรือใช้ระบบระบายความร้อนอื่นซึ่งอยู่ภายในภาชนะก็ได้ รูปที่ 1.2 เป็นตัวอย่างของเครื่องทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีประเภทนี้

1.2 ปฏิสัมพันธ์ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีต่อสสาร

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีสมบัติที่แสดงลักษณะอยู่ 2 ประการ คือ สามารถเคลื่อนผ่านที่ว่างไปในลักษณะที่เป็นคลื่น ซึ่งเป็นไปตามสมการ $c = v\lambda$ เมื่อ c เป็นความเร็วของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (ซึ่งมีค่า 2.9979×10^8 m/s) v เป็นความถี่ของรังสี และ λ เป็นความยาวคลื่นของรังสี ขณะเดียวกัน การดูดกลืนหรือคายรังสีของสสารจะเกิดขึ้นเป็นควอนตัม (quantum) หรือโฟตอน (photon) ซึ่งมีค่าเฉพาะ (discrete) เท่านั้น และเป็นไปตามสมการ

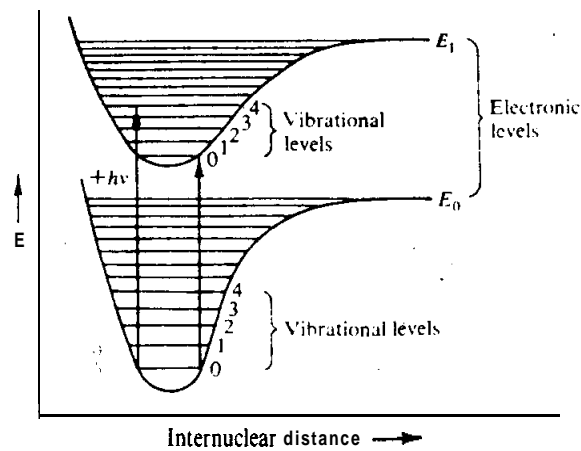
$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

เมื่อ E เป็นพลังงานที่ถูกดูดกลืนหรือคายออกมา

h เป็น Planck's constant (มีค่า 6.6256×10^{-34} Js) จากสมการจะเห็นว่าปริมาณของพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปหรือที่คายออกมากจะเป็นสัดส่วนผกผันกับความยาวคลื่นของรังสี กล่าวคือถ้าความยาวคลื่นสั้นจะมีพลังงานสูงกว่ากรณีที่มีความยาวคลื่นยาวกว่า กระบวนการที่โมเลกุลดูดพลังงานเข้าไป เรียกว่า การเร้า (excitation) เมื่อได้รับพลังงานโมเลกุลจะเปลี่ยนจาก สภาวะปรกติ (ground state) ซึ่งมีพลังงานต่ำสุดไปสู่ สภาวะเร้า (excited state) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่า การเปลี่ยนแปลงจากสภาวะหนึ่งไปสู่อีกสภาวะหนึ่งเช่นนี้ เรียกว่า การเปลี่ยนสภาวะ (transition) สำหรับพลังงานที่อยู่ในช่วงของอินฟราเรด วิสิเบิล (visible) และอัลตราไวโอเล็ตสเปกตรัม จะทำให้เกิดการเร้าในระดับพลังงานของการหมุน (rotation) ระดับพลังงานของการสั่น (vibration) และระดับพลังงานของอิเล็กตรอน การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในระดับพลังงานของการหมุนของโมเลกุลจะมีลักษณะเฉพาะคือมีการดูดกลืนพลังงานน้อย (คือพลังงานมีความยาวคลื่นมาก) ซึ่งจะ

ตรงกับช่วงอินฟราเรดไกล (far infrared) ถ้ามีการดูดกลืนพลังงานสูงกว่านี้ 10–100 เท่า จะทำให้พลังงานของการสั่นของโมเลกุลเพิ่มขึ้น พลังงานนี้จะอยู่ในช่วงอินฟราเรด และถ้าพลังงานมีมากกว่า 10 เท่าของพลังงานของการสั่นก็จะเกิดการเร้าอิเล็กตรอน โดยทำให้อิเล็กตรอนจากออร์บิทัลโมเลกุล (molecular orbital) หนึ่งไปสู่อีกออร์บิทัลโมเลกุลหนึ่ง ซึ่งมีพลังงานสูงขึ้น พลังงานดังกล่าวนี้จะอยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต และวิสิเบิล กระบวนการหลังสุดนี้ (การเร้าอิเล็กตรอน) เป็นกระบวนการที่สำคัญมากในโฟโตเคมี-อินทรีย์ ถ้าเปรียบเทียบระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและระดับพลังงานของการสั่นก็จะได้ Morse curve ดังรูปที่ 1.3 จะเห็นว่าแต่ละระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีระดับพลังงานของการสั่นอยู่เป็นจำนวนมาก

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีในย่าน (region) อัลตราไวโอเล็ต (คือในช่วง 200-400 nm) หรือวิสิเบิล (400-800 nm) จะทำให้โมเลกุลอยู่ในสภาวะเร้า ซึ่งมีพลังงานสูงและมีค่าใกล้เคียงกับพลังงานที่ทำให้พันธะแตกหัก (bond dissociation energy) ของสารประกอบอินทรีย์ โดยทั่วไป สำหรับโมเลกุลซึ่งมีพลังงานการเร้า (excitation energy) เป็น hc/λ



รูปที่ 1.3 ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนและระดับพลังงานของการสั่น

จะได้พลังงานการเร้าสำหรับสาร 1 โมล เป็น Lhc/λ เมื่อ L เป็น Avogadro's number ถ้า แทนค่าต่าง ๆ ที่ทราบแล้ว จะได้

$$E = \frac{6.0225 \times 10^{23} \times 6.6256 \times 10^{-34} \times 2.9979 \times 10^8}{A \text{ (nm)} \times 10^{-9}} \text{ J/mol}$$

$$= \frac{1.20 \times 10^5}{\lambda(\text{nm})} \text{ kJ/mol}$$

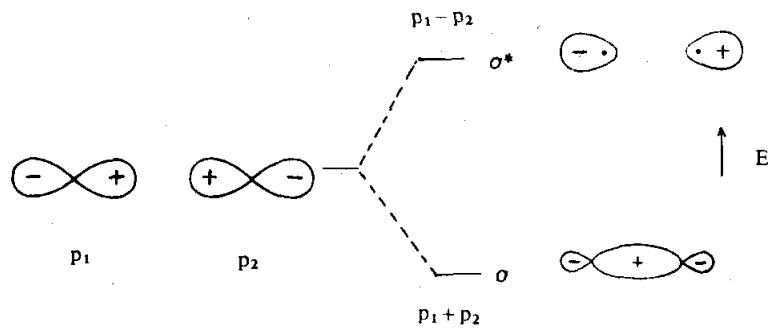
ฉะนั้น ถ้าการดูดกลืนพลังงานเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่น 250 nm จะได้พลังงานเป็น 480 kJ/mol ซึ่งมีค่ามากกว่าพลังงานที่ทำให้พันธะซิกมา C-C (ซึ่งมีค่าประมาณ 347 kJ/mol) เกิดแตกหัก ฉะนั้นปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดขึ้นได้โดยการเร้าด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต กฎข้อแรกของโฟโตเคมี (ซึ่งเรียกว่า Grotthuss-Draper law) กล่าวว่าไว้ว่า รังสีที่ถูกโมเลกุลดูดกลืนไว้เท่านั้น ที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีได้ แต่อย่างไรก็ตาม โฟตอน ($h\nu$) ที่โมเลกุลดูดกลืนไว้นั้นไม่จำเป็นต้องทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีทุกโฟตอน พลังงานการเร้าอาจเกิดสูญเสียไปโดยการเกิด fluorescence หรือ phosphorescence หรือโดยการชนกันของโมเลกุล ซึ่งจะกล่าวต่อไปภายหลัง

1.3 การเร้า

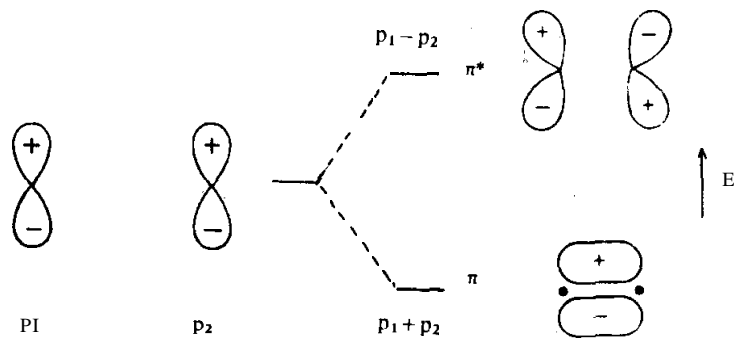
ปฏิสัมพันธ์ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีต่อสสารทำให้เกิดการเร้าสสารให้ไปสู่ระดับพลังงานที่สูงกว่า กรณีของการเร้าอิเล็กตรอน การเปลี่ยนสถานะซึ่งเกิดขึ้นกับอิเล็กตรอนนั้น อาจแบ่งออกเป็นประเภทต่าง ๆ ตามออร์บิทัลที่เกี่ยวข้อง

Schrödinger wave equation ได้บอกให้ทราบถึงการแจกแจง (distribution) อิเล็กตรอนในไฮโดรเจนอะตอมโดยมีออร์บิทัลอะตอม (atomic orbital) s, p, d และ f และออร์บิทัลเหล่านี้ เรานำไปใช้พิจารณาในกรณีของอะตอมอื่น ๆ ได้ เมื่อออร์บิทัลอะตอมรวมกันจะได้ออร์บิทัลโมเลกุล การรวมกันนี้ วิธีที่นิยมมากที่สุดได้แก่ linear combination of atomic orbitals (LCAO) การรวมกันของออร์บิทัลอะตอม 2 ออร์บิทัลซึ่งอยู่ต่างอะตอมกันเกิดขึ้นโดยออร์บิทัลอะตอมมาเหลื่อมซ้อน (overlap) กันในแนวที่อยู่ระหว่างนิวเคลียสของอะตอมทั้งสอง ทำให้เกิดเป็นออร์บิทัลโมเลกุล 2 ออร์บิทัล คือ bonding orbital (อาจเป็น σ หรือ π) 1 ออร์บิทัล และ antibonding orbital (อาจเป็น σ^* หรือ π^*) อีก 1 ออร์บิทัล การเหลื่อมซ้อนกันของ s ออร์บิทัล จะได้ออร์บิทัลโมเลกุล σ และ σ^* ส่วนการเหลื่อมซ้อนกันของ p ออร์บิทัลนั้น ถ้าออร์บิทัลอะตอมนำด้านปลายเข้าเหลื่อมซ้อนกันในแนวแกน

ของนิวเคลียสของอะตอมจะได้ออร์บิทัลโมเลกุล σ และ σ^* (ดูรูปที่ 1.4 (a)) แต่ถ้า p ออร์บิทัลนำด้านข้างเข้าหาล้อมซ้อนกันจะได้ออร์บิทัลโมเลกุล π และ π^* (ดูรูปที่ 1.4(b)) wave function ที่ใช้อธิบายออร์บิทัลอะตอม p จะมี lobe หนึ่งเป็นบวกอีก lobe หนึ่งเป็นลบ การเกิดการรวมกันของออร์บิทัลอะตอมเป็นออร์บิทัลโมเลกุลชนิด bonding นั้น ออร์บิทัลจะ



(a)

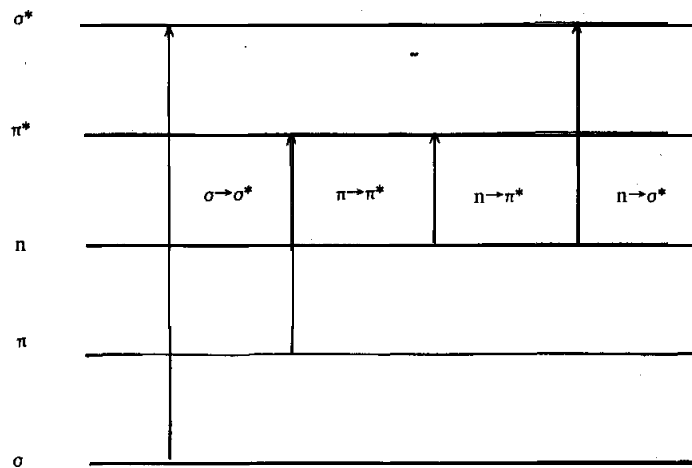


(b)

รูปที่ 1.4 การเกิดออร์บิทัลโมเลกุลจากออร์บิทัลอะตอม

ต้องเหลื่อมซ้อนกันโดยมีเครื่องหมายเหมือนกัน และจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนระหว่างอะตอมที่เกิดพันธะนั้นสูง แต่ถ้าออร์บิทัลเหลื่อมซ้อนกันโดยมีเครื่องหมายต่างกัน จะได้ออร์บิทัลโมเลกุลชนิดเหลื่อมซ้อนกันโดยมีเครื่องหมายต่างกัน จะได้ออร์บิทัลโมเลกุลชนิด antibonding และจะไม่มี ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนระหว่างอะตอมทั้งสอง (ดูรูปที่ 1.4) ส่วนออร์บิทัลที่ไม่ได้ใช้ในกระบวนการ LCAO เรียกว่า n ออร์บิทัล (nonbonding orbitals) ซึ่งส่วนมากมีพลังงานอยู่ระหว่างออร์บิทัลโมเลกุลชนิด highest bonding และ lowest antibonding

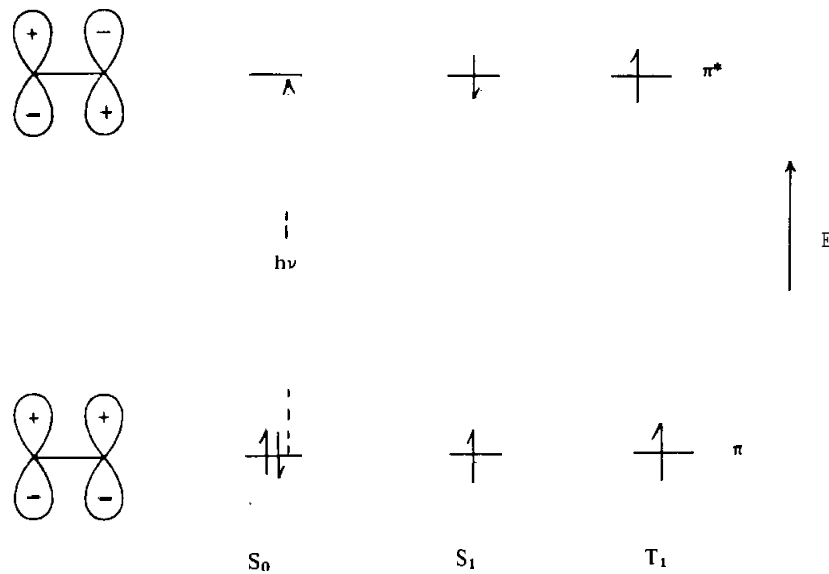
อิเล็กตรอน 2 ตัวที่อยู่ในออร์บิทัลโมเลกุลจะมีสปิน (spin) เข้าคู่กัน (paired) หรือเรียกอีกอย่างว่า สปินตรงกันข้าม (opposite) โดยทั่วไปแล้วอิเล็กตรอนทั้งหมดของโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะปกติจะมีสปินที่เข้าคู่กันใน bonding (และ nonbonding) orbitals เมื่ออิเล็กตรอนในโมเลกุลเกิดการเร้า จะทำให้อิเล็กตรอน 1 ตัวจากออร์บิทัลโมเลกุลหนึ่งไปสู่อีกออร์บิทัลโมเลกุลหนึ่งที่มีพลังงานสูงกว่า เช่น จาก $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ และจาก $n \rightarrow \pi^*$ เป็นต้น (ดูรูปที่ 1.5) ในโมเลกุลธรรมดา นั้น การเร้าอิเล็กตรอน 1 ตัวจากออร์บิทัล σ ไปสู่ σ^* จะต้องใช้พลังงานมากที่สุดเมื่อเทียบกับกรณีอื่น ๆ และความยาวคลื่นของพลังงานที่โมเลกุลดูดกลืนในการเปลี่ยนสภาวะดังกล่าวนี้ โดยทั่วไปแล้วจะต่ำกว่า 150 nm ในย่านอัลตราไวโอเลตไกล (far ultraviolet มีช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 10-200 nm) ซึ่งในช่วงนี้ไม่มีเครื่องมือที่สะดวกและเหมาะสมต่อการวัด ฉะนั้นการเปลี่ยนสภาวะในกรณีเช่นนี้จึงมีความสำคัญน้อยต่อโฟโตเคมีอินทรีย์ สำหรับการเปลี่ยนสภาวะ $n \rightarrow \sigma^*$ ($n \rightarrow \sigma^*$ transition) ก็มีความสำคัญน้อยเช่นกัน เพราะความยาวคลื่นของการเร้ามีค่าประมาณ 200 nm แต่กระบวนการของการเร้า $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\pi \rightarrow \pi^*$ excitation) และ $n \rightarrow \pi^*$ เป็นกระบวนการที่มีความสำคัญต่อปฏิกิริยาโฟโตเคมี พลังงานของแสงที่ใช้ในการเปลี่ยนสภาวะทั้งสองประเภทนี้มีค่าความยาวคลื่นในช่วงของอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ซึ่งมีเครื่องมือที่เหมาะสมใช้กัน



รูปที่ 1.5 กระบวนการเร้าอิเล็กตรอน

ความยาวของการดูดกลืนรังสีในแต่ละการเปลี่ยนสภาวะนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุล ตัวอย่างเช่นการเปลี่ยนสภาวะ $\pi \rightarrow \pi^*$ ของเอทิลีน ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) จะเกิดที่ความยาวคลื่น 171 nm ซึ่งตรงกับพลังงาน 700 kJ/mol แต่การเปลี่ยนสภาวะ $\pi \rightarrow \pi^*$ ที่ต่ำสุดของ 1, 3-butadiene จะเกิดที่ความยาวคลื่น 214 nm ซึ่งตรงกับพลังงาน 560 kJ/mol เมื่อมีการคอนจูเกต (conjugation) เพิ่มขึ้น พลังงานที่ใช้สำหรับการเร้า $\pi \rightarrow \pi^*$ จะลดลง และการเปลี่ยนสภาวะนี้จะเกิดขึ้นที่ความยาวคลื่นที่ยาวขึ้น สำหรับการเร้า $n \rightarrow \pi^*$ ของสารประกอบคาร์บอนิลชนิดอิ่มตัว (saturated carbonyl compounds) จะเกิดขึ้นที่ประมาณ 280 nm ซึ่งตรงกับค่าพลังงานประมาณ 430 kJ/mol

กระบวนการเปลี่ยนสภาวะ (เช่นการเปลี่ยนสภาวะ $\pi \rightarrow \pi^*$ ของเอทิลีนตามรูปที่ 1.6) จะทำให้อิเล็กตรอนเกิดการจัดตัวได้ 2 ลักษณะ คือ

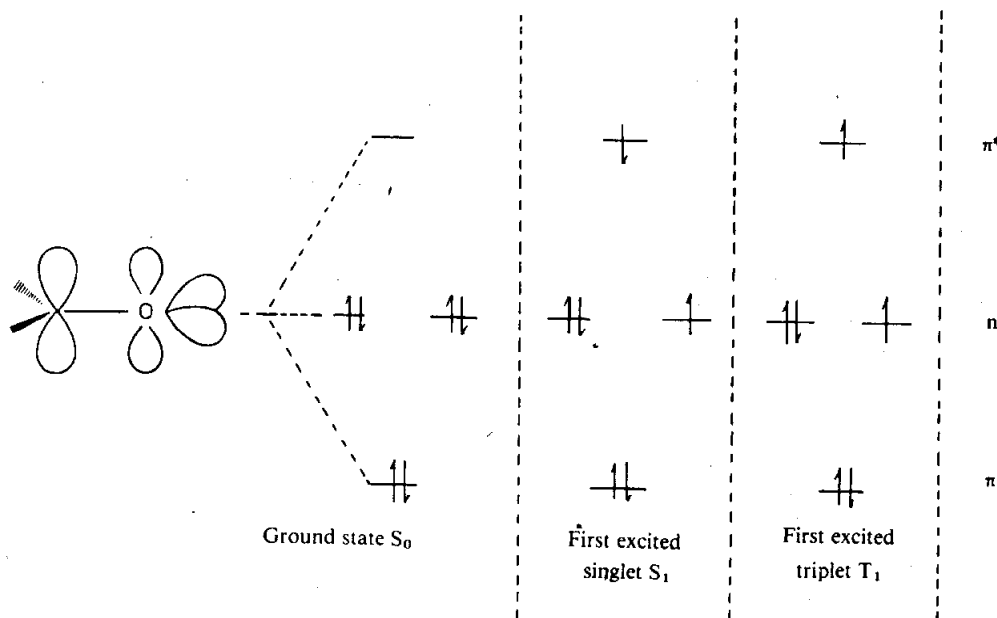


รูปที่ 1.6 การเร้า $\pi \rightarrow \pi^*$ ของเอทิลีน

- 1) การจัดตัวที่มีการสปินตรงกันข้าม (สปินเข้าคู่กัน) เราเรียกสภาวะนี้ว่า สภาวะซิงเกิลต์ (singlet state) และใช้สัญลักษณ์ S_n สำหรับตัวอย่างในรูปที่ 1.6 จะเป็น S_1
- 2) การจัดตัวที่มีการสปินขนานกัน (สปินไม่เข้าคู่กัน) เราเรียกสภาวะนี้ว่า สภาวะทริปเปิลต์ (triplet state) และใช้สัญลักษณ์ T_n กรณีตัวอย่างข้างต้นจะเป็น T_1 การกำหนดสัญลักษณ์ทั้งสองข้างต้นนี้ได้มาจาก multiplicity (M) ซึ่งได้มาจากสเปกตรัมการดูดกลืนและการคายรังสีของอะตอม (atomic absorption and emission spectra) $M = 2S + 1$ ในที่นี้ S เป็นสปินทั้งหมดของระบบ ฉะนั้นระบบที่มีอิเล็กตรอนเข้าคู่กันจะมี $S = 0$ จะได้ $M = 1$ คือเป็นซิงเกิลต์ ส่วนระบบที่มีอิเล็กตรอนสปินขนานกัน $S = 1$ จะได้ $M = 3$ คือเป็นทริปเปิลต์ เลข 1 ที่ตามหลัง S และ T (ในรูปที่ 1.6 คือเป็น S_1 และ T_1) หมายความว่า เป็นสภาวะเร้าที่หนึ่งของซิงเกิลต์ (first excited singlet) และสภาวะเร้าที่หนึ่ง

ของทริปเปิลต์ (first excited triplet) ตามลำดับ สภาวะปรกติซึ่งมีอิเล็กตรอนสปินเข้าคู่กันของซิงเกิลต์ เราใช้สัญลักษณ์เป็น S_0 เมื่อเปรียบเทียบสภาวะเร้า S_1 กับ T_1 แล้ว จะพบว่าทริปเปิลต์มีพลังงานต่ำกว่า คือเป็นไปตามกฎของ Hund ที่ว่าการจัดตัวของอิเล็กตรอนในอะตอมหรือโมเลกุลจะมีเสถียรภาพมากที่สุด เมื่อมี multiplicity สูงสุด นอกจากนี้สภาวะทริปเปิลต์จะมีช่วงเวลาคงอยู่ (lifetime) ยาวกว่าสภาวะซิงเกิลต์ เพราะการสปินกลับทิศ (spin inversion) จะต้องเกิด deactivation ของทริปเปิลต์ด้วย

การเร้า $n \rightarrow \pi^*$ ของหมู่คาร์บอนิลได้แสดงไว้ในรูปที่ 1.7 ซึ่งอาจมีสภาวะเร้าของซิงเกิลต์และทริปเปิลต์ได้ จะเห็นว่าการเร้า $n \rightarrow \pi^*$ จะเป็นไปได้ในแง่พลังงานมากกว่าการเร้า $\pi \rightarrow \pi^*$ การเปลี่ยนสภาวะอันหลังนี้จะเกิดที่ประมาณ 170 nm แต่การเปลี่ยนสภาวะอันแรกจะมีความสำคัญต่อปฏิกิริยาโฟโตเคมีส่วนใหญ่ของพวกคีโตน



รูปที่ 1.7 การเร้า $n \rightarrow \pi^*$ ของหมู่คาร์บอนิล

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนควอนตัมของแสง อิเล็กตรอนจะเลื่อนไปอยู่ในสถานะเร้า กระบวนการนี้มีข้อสำคัญที่จะเน้น 2 ประการด้วยกัน คือ

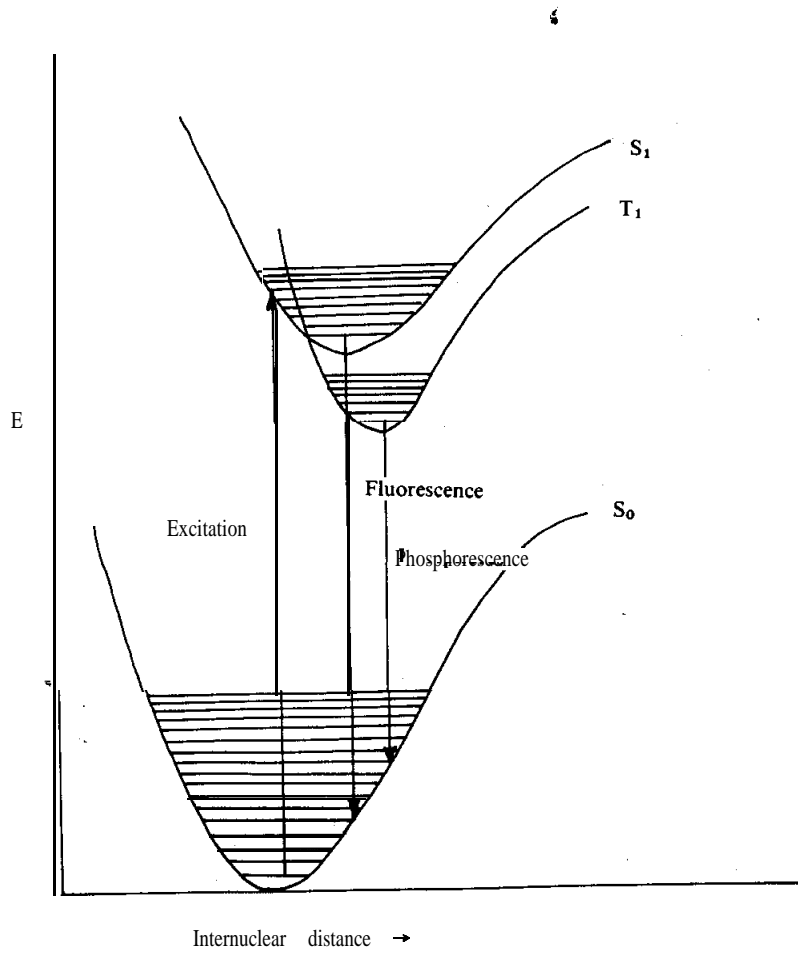
1) ในทันทีที่เกิดการเร้า จะมีอิเล็กตรอนเท่านั้นที่มีการจัดตัวใหม่ (reorganization) ส่วนนิวเคลียส (ซึ่งมีน้ำหนักมากกว่า) จะยังคงมีรูปทรงเรขาคณิต (geometry) ของสถานะปรกติอยู่ ข้อจำกัดนี้เป็น Franck-Condon principle

2) ในทันทีที่เกิดการเร้า อิเล็กตรอนจะไม่เกิดการกลับทิศการสปีน การสปีนกลับทิศนี้เกิดขึ้นไม่ได้ตาม selection rules ของกลศาสตร์ควอนตัม ที่ว่ากระบวนการดูดกลืนพลังงานจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงการสปีนของอิเล็กตรอน

เนื่องจากการเร้าเกิดขึ้นในเวลาสั้นมาก คือใช้เวลาเพียง 10^{-15} วินาที ตำแหน่งของนิวเคลียสในโมเลกุลจึงยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงและอิเล็กตรอนที่เลื่อนไปอยู่ในสถานะเร้าก็ยังไม่มีการเปลี่ยนแปลงการสปีน แต่หลังจากเกิดการเร้าแล้ว การเปลี่ยนแปลงทั้งสองประการข้างต้นจะเกิดตามมาอย่างรวดเร็ว สำหรับการสั่นของโมเลกุลจะเกิดขึ้นในช่วงเวลา 10^{-13} วินาที ถ้าพลอต (plot) พลังงานศักย์กับระยะห่างระหว่างนิวเคลียสของโมเลกุลชนิด 2 อะตอม (diatomic molecule) ดังรูปที่ 1.8 ตาม Franck-Condon principle การเปลี่ยนสถานะจะเกิดขึ้นในแนวตั้ง (vertical) เท่านั้น

ความเข้มของแบนด์การดูดกลืนแสงเป็นไปตามกฎดังต่อไปนี้

1) กฎของ Lambert กฎนี้มีใจความว่า fraction ของแสงที่ถูกดูดกลืนไว้จะไม่ขึ้นกับความเข้มของแสงที่ใช้



รูปที่ 1.8 Morse curve แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์และระยะห่างระหว่างนิวเคลียสซึ่งอยู่ในสถานะปกติ สถานะเร้าซิงเกิลิต และสถานะเร้าทริเปิลิต

2) กฎของBeer กฎนี้มีใจความว่าแสงที่ถูกดูดกลืนไว้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารละลาย กฎนี้ไม่สามารถใช้กับสารละลายที่มีช่วงความเข้มข้นแตกต่างกันมาก แต่ในสารละลายที่เจือจาง กฎนี้จะมีความผิดพลาดน้อย

จากกฎทั้งสองข้างต้นนี้ รวมเป็น กฎของBeer-Lambert โดยเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = A = \epsilon cl \quad (\text{Beer-Lambert law})$$

ในที่นี้ I_0 และ I เป็นความเข้มของแสงตกกระทบ (ก่อนผ่านสารละลาย) และแสงที่ผ่านจากสารละลายออกไปตามลำดับ

A เป็น absorbance (หรือ optical density)

c เป็น ความเข้มข้น หน่วยเป็น mol/l หรือ mol/dm³

l เป็น ระยะทางที่แสงผ่านสารละลาย (path length) หน่วยเป็น cm

และ ϵ เป็น molar absorptivity (หรือ molar extinction coefficient)

สำหรับการเร้า $\pi \rightarrow \pi^*$ ของซิงเกิลต์ ค่า ϵ จะอยู่ในช่วง $10^3 - 10^5$ แสดงว่ามีโอกาสเกิด (probability) การเร้าสูง ส่วนการเร้า $n \rightarrow \pi^*$ ของซิงเกิลต์จะมีค่า ϵ น้อยลงคืออยู่ในช่วง $10 - 50$ สำหรับกระบวนการเร้าจากซิงเกิลต์ไปสู่ทริปเพิลต์นั้น ϵ มีค่าน้อยมาก แสดงว่ามีโอกาสเกิดการเร้าต่ำ

จากการใช้ทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัมกับกระบวนการเร้าอิเล็กตรอนทำให้เราได้ selection rules ขึ้นมาชุดหนึ่ง ซึ่งเราสามารถแบ่งการเปลี่ยนสถานะเป็น allowed และ forbidden transition สำหรับ forbidden transition ที่สำคัญมีอยู่ 2 แบบด้วยกัน คือ spin-forbidden transition และ symmetry-forbidden transition

1) Spin-forbidden transition selection rules ได้มีข้อทำนายไว้ว่าการเปลี่ยนสถานะจากซิงเกิลต์ไปสู่ทริปเพิลต์ทุกกรณีจะเป็นชนิด forbidden เช่น $S_0 \rightarrow T_1$ ส่วนกระบวนการที่มีการอนุรักษ์ (conservation) การสปิน (หรือ multiplicity) จะเป็นชนิด allowed เช่น $S_0 \rightarrow S_1$ และ $T_1 \rightarrow T_2$

ถึงแม้ว่าการเร้า $S_0 \rightarrow T_1$ เป็นกระบวนการชนิด spin-forbidden แต่เราก็พบ การเปลี่ยนสถานะเช่นนี้ได้เสมอ แสดงว่า selection rules ใช้ไม่ได้ในกรณีนี้ เหตุที่เป็น เช่นนี้ก็เพราะ selection rules ได้มาจากการคำนวณโดยถือว่าสถานะของอิเล็กตรอนนั้นไม่มีการผสมกับสถานะอื่น แต่ความเป็นจริงแล้ว สถานะที่กำหนดให้ (ไม่ว่าจะเป็นซิงเกิลต์ หรือทริปเพิลต์) จะมีการผสมกับสถานะอื่น ๆ อีก อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิสัมพันธ์ ระหว่างเวกเตอร์ของการสปินของอิเล็กตรอนและเวกเตอร์ของ orbital angular momentum ฉะนั้น ถ้าจะพูดให้ถูกต้องจริง ๆ แล้ว สถานะเร้าที่หนึ่งของสถานะทริปเพิลต์จึงเป็น T_1 เป็นส่วนใหญ่ โดยมีส่วนย่อยที่มาจาก S_0 , S_1 และ T_2 และอาจมาจากสถานะอื่น ๆ อีก การผสมกันของสถานะต่าง ๆ จะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อมีสนามแม่เหล็ก อิเล็กตรอนที่ไม่เข้าคู่ กัน (unpaired electrons) และอะตอมของธาตุหนัก ตัวอย่างเช่น 9, 10-dibromoanthracene มีการดูดกลืนรังสีของการเปลี่ยน $S_0 \rightarrow T_1$ ที่มีความเข้มสูงกว่าแอนทราซีน (anthracene) เอง การที่การเปลี่ยนสถานะ $S_0 \rightarrow T_1$ ให้ความเข้มต่ำนี้ จึงทำให้ไม่สามารถใช้เป็นวิธีที่มี ประสิทธิภาพในการทำให้เกิดมีประชากร (population) ของสถานะเร้าทริปเพิลต์

2) Symmetry-forbidden transition กระบวนการการเร้าจากสถานะหนึ่ง ไปสู่อีกสถานะหนึ่งที่มีสมมาตร (symmetry) ต่างกันจะเป็นชนิด forbidden เช่น จาก $n \rightarrow \pi^*$ ส่วนกระบวนการการเร้าจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่งที่มีสมมาตรเหมือนกัน จะเป็นชนิด allowed เช่น จากการเร้าซิงเกิลต์ $\pi \rightarrow \pi^*$ ของเอซีลีน การเปลี่ยนสถานะแบบ symmetry-forbidden นี้ สามารถจะสังเกตพบ (observed) ได้ในกรณีของโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมขนาดเล็ก และจะมีความเข้มต่ำ คือมีค่า ϵ ประมาณ 10-50 เท่านั้น แต่ก็มีค่าพอที่จะทำให้เกิดประชากรของสถานะเร้าซิงเกิลต์ ตัวอย่างได้แก่ การเปลี่ยนสถานะ $n \rightarrow \pi^*$ ของอัลดีไฮด์และคีโตนชนิดอิมตัว เช่น อะซีโตน (CH_3COCH_3) มีการดูดกลืน รังสีที่ 280 nm และมีค่า ϵ ประมาณ 15 การที่ selection rules ไม่สามารถใช้กับ symmetry-forbidden transition ได้ทุกกรณีก็เพราะมีการปรับเปลี่ยน (modification) สมมาตรของ สถานะปรกติ (หรือสถานะเร้า) โดยการเคลื่อนไหวที่มีการสั่นของโมเลกุล การสั่นแบบ หนึ่ง ๆ จะมีสมมาตรของโครโมฟอร์ (chromophore) ที่อยู่กับที่ (stationary) ฉะนั้นเมื่อพิจารณา สมมาตรในสถานะปรกติ (หรือสถานะเร้า) จึงต้องมีเรื่องการสั่นของโมเลกุลเข้าไปเกี่ยวข้อง ด้วย การเปลี่ยนสถานะจะเกิดขึ้นได้ เมื่อสมมาตรในสถานะปรกติเหมือนกับในสถานะเร้า

1.4 สภาวะเร้า

การที่สภาวะเร้าซึ่งเกิดขึ้นมีช่วงเวลาคงอยู่สั้นกว่าและมีพลังงานสูงกว่าสภาวะเร้าทริปเพิลต์ อาจเนื่องมาจากความแตกต่างในการสปินของอิเล็กตรอน การที่สภาวะเร้าของทริปเพิลต์มีช่วงเวลาคงอยู่ยาวกว่า เป็นเครื่องบ่งชี้ประการหนึ่งว่าจะต้องเกิดการสปินกลับทิศตามมาด้วย deactivation โดยทั่วไปแล้วสภาวะเร้าซึ่งเกิดขึ้นมีช่วงเวลาคงอยู่ในช่วงเวลา 10^{-9} - 10^{-5} วินาที ส่วนกรณีของสภาวะเร้าทริปเพิลต์จะอยู่ในช่วง 10^{-5} - 10^{-3} วินาที ค่าช่วงเวลาคงอยู่ของสภาวะเร้าซึ่งเกิดขึ้น (τ) หาได้จาก

$$\tau \sim \frac{10^{-4}}{\epsilon_{max}} \text{ (หน่วยเป็น s)}$$

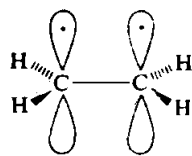
ในที่นี้ ϵ_{max} เป็น molar absorptivity ที่ค่าความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนสูงสุด

ตัวอย่างเช่น การเร้าซึ่งเกิดขึ้นของ $\pi \rightarrow \pi^*$ ของเอธิลีน มี λ_{max} เป็น 171 nm มี ϵ เป็น 15530 จะได้ช่วงเวลาคงอยู่โดยประมาณของสภาวะเร้าซึ่งเกิดขึ้น $= \frac{10^{-4}}{15530} = 6.4 \times 10^{-9}$ วินาที ส่วนการเร้าซึ่งเกิดขึ้นของ $n \rightarrow \pi^*$ ของอะซีโตน มี λ_{max} ที่ 280 nm และมีค่า ϵ_{max} ประมาณ 15 จะได้ช่วงเวลาคงอยู่โดยประมาณของสภาวะเร้าซึ่งเกิดขึ้นเป็น 6.7×10^{-6} วินาที

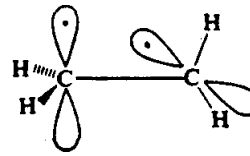
การที่สภาวะเร้าซึ่งเกิดขึ้นและสภาวะเร้าทริปเพิลต์มีการสปินที่แตกต่างกันดังกล่าวมาแล้วทำให้ทั้งสองสภาวะนี้มีสมบัติแตกต่างกัน สภาวะซึ่งเกิดขึ้นมีการสปินเข้าคู่กัน มีสมบัติเป็น diamagnetic ส่วนสภาวะทริปเพิลต์ซึ่งมีอิเล็กตรอน 2 ตัว ที่ไม่เข้าคู่กัน มีการสปินขนานกัน มีสมบัติเป็น paramagnetic ปฏิกริยาใดที่เกิดจากสภาวะทริปเพิลต์จะต้องระวังไม่ให้มี paramagnetic quenchers และ radical scavengers เช่น ออกซิเจน อยู่ด้วย เทคนิคที่ใช้ได้ผลดีมากในการตรวจสอบว่ามี species ที่อยู่ในสภาวะทริปเพิลต์ ได้แก่ electron spin resonance (e.s.r.) spectroscopy หรือที่เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า electron paramagnetic resonance (e.p.r.) spectroscopy สเปกโตรสโคปีประเภทนี้คล้ายคลึงกับ nuclear magnetic resonance (n.m.r.) spectroscopy แต่ประเภทแรกเป็นเรื่องของการสปินของอิเล็กตรอน ส่วนประเภทหลังเป็นเรื่องของการสปินของนิวเคลียส เนื่องจากสภาวะซึ่งเกิดขึ้นทั้งหมดมีการสปินของอิเล็กตรอนที่เข้าคู่กัน (คือ $S=0$) ดังกล่าวมาแล้ว เราจึงใช้วิธีนี้ตรวจสอบไม่ได้ ส่วนสภาวะทริปเพิลต์ซึ่งมีสปินทั้งหมด $S=1$ ประกอบด้วยชุดของ 3 sublevels

ซึ่งเกิดขึ้นจาก magnetic quantum number $M_s = 0, \pm 1$ เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก sublevels เหล่านี้จะมีพลังงานต่างกัน และเราอาจใช้เทคนิคของ e.s.r. สังเกตการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนระหว่างพลังงานระดับที่ต่างกันได้ เทคนิคนี้ในระยะเริ่มแรกได้ลองใช้ตรวจสอบสถานะทริปเพิลต์ของแก๊สอะตอม ต่อมาได้ใช้เป็นเครื่องมือสำคัญทั้งในการวินิจฉัยและตรวจสอบสถานะทริปเพิลต์ และจากการสังเกตดังกล่าวนี้ เราอาจหาช่วงเวลาคงอยู่ของ species ที่เป็นทริปเพิลต์ได้

แผนผังพลังงานอย่างง่ายตามรูปที่ 1.8 ได้แสดงระยะระหว่างนิวเคลียสที่สมดุล (equilibrium internuclear distance) ที่มีสถานะปรกติ สถานะเร้าซิงเกิลต์ และสถานะเร้าทริปเพิลต์ พลังงานของสถานะซิงเกิลต์ และทริปเพิลต์เนื่องมาจากการเร้า $\pi \rightarrow \pi^*$ จะแปรเปลี่ยนไปตามมุมของการบิดไปรอบ ๆ พันธะซิกมา C—C สถานะเร้าจะพยายามทำตัวเองให้มีเสถียรภาพโดยการบิดผิดไปจากรูปทรงทางเรขาคณิตที่สถานะปรกติ กรณีของเอธิลีนนั้น พลังงานต่ำสุดของสถานะเร้าทริปเพิลต์จะตรงกับกรณีที่ออร์บิทัลทั้งสองตั้งฉากกัน ถ้าพูดในแง่ของ Franck-Condon principle ก็จะได้ว่าการเร้าทำให้เกิดสถานะเร้าที่มีรูปทรง



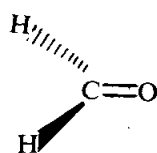
S_0



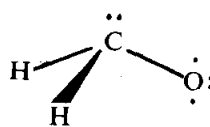
T_1, E_{min}

เรขาคณิตเป็นแบบ planar และการเกิด distortion จะต้องเกิดขึ้นหลังจากขั้นที่เกิดการเร้า ส่วนการเกิดการเร้า $\pi \rightarrow \pi^*$ ของสารประกอบคาร์บอนิลธรรมดา นั้นจะมีการเปลี่ยนรูปทรงเรขาคณิตเกิดขึ้นอย่างมาก เมื่ออยู่ที่สถานะปรกติระยะห่างของพันธะ C—O ของฟอร์มัลดีไฮด์จะเป็น 0.121 nm (หรือ 1.21 Å) แต่ที่สถานะเร้าซิงเกิลต์ ระยะห่างจะเพิ่มขึ้น

เป็น 0.132 nm (หรือ 1.32 Å) และรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลจะเปลี่ยนจากแบบ planar ไปเป็นแบบ pyramidal โดยมีมุมที่เบนออกนอกแนวระนาบประมาณ 25° เมื่อเป็นสภาวะเร้าทริปเพิลต์ที่หนึ่ง มุมดังกล่าวจะเบนออกนอกแนวระนาบมากขึ้นเป็นประมาณ 35° ถึงแม้ว่าระยะห่างระหว่างพันธะ C—O ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงนัก



S_0 planar



$S_1(T_1)$ pyramidal

เมื่อโมเลกุลถูกเร้าให้ไปอยู่ในสภาวะเร้าแล้ว อาจเกิดกระบวนการต่าง ๆ ได้ 4 ประเภทด้วยกัน คือ

1) radiative transition เป็นการคายพลังงานออกมาในรูปของแสง
 2) non-radiative (radiationless) transition เป็นการเปลี่ยนสภาวะจากสภาวะหนึ่งไปสู่อีกสภาวะหนึ่ง โดยไม่มีการคายพลังงานออกมาในรูปของแสง และกระบวนการนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น

3) การส่งผ่านพลังงานการเร้าอิเล็กตรอน (electronic excitation energy transfer)

4) การเกิดปฏิกิริยาเคมี

กระบวนการต่าง ๆ ข้างต้นนี้จะได้อีกต่อไป

1.5 Radiative และ non-radiative transition

เมื่อเกิดเป็นสภาวะเร้าซิงเกิลต์หรือสภาวะเร้าทริปเพิลต์แล้วก็อาจจะเกิดปฏิกิริยาเคมีหรือเกิดการส่งผ่านพลังงาน หรือไม่ก็สูญเสียพลังงานการเร้าโดย radiative process หรือ non-radiative process (ดู Jablonski diagram รูปที่ 1.9)

radiative process เป็น deactivation คือกระบวนการที่สภาวะสูญเสียพลังงานจากสภาวะเร้าลงสู่สภาวะที่มีพลังงานต่ำกว่าออกมาในรูปของแสงมีอยู่ 2 แบบ คือ

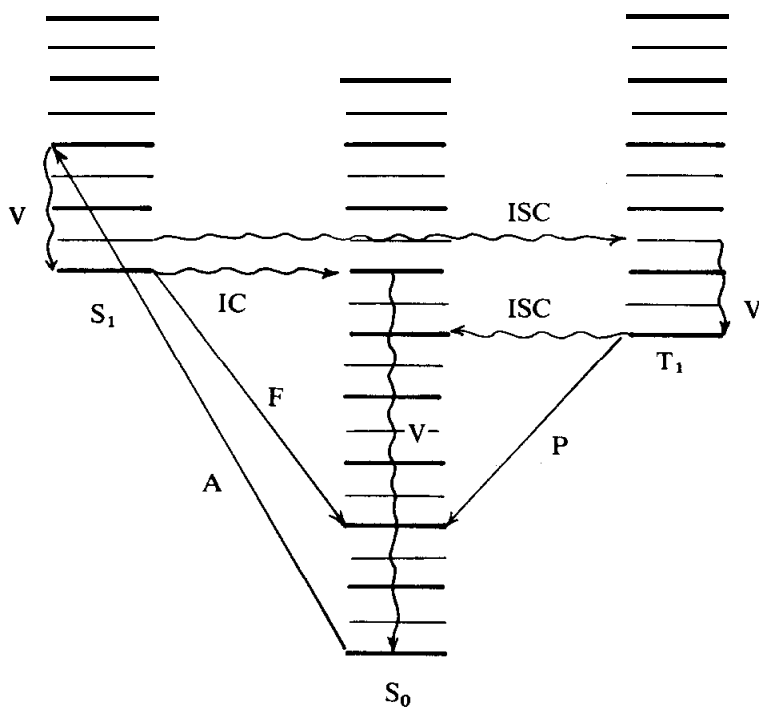
1) Fluorescence เป็นการคายแสงเมื่อเกิดการ deactivation ของ species ที่อยู่ในสถานะเร้าไปสู่สถานะที่ต่ำกว่าภายใน multiplicity เดียวกัน เช่นจาก $S_1 \rightarrow S_0$ จาก $T_2 \rightarrow T_1$ เป็นต้น กระบวนการนี้เป็นชนิด spin allowed

2) Phosphorescence เป็นการคายแสงเมื่อเกิดการ deactivation ของ species ที่อยู่ในสถานะเร้าไปสู่สถานะที่ต่ำกว่า แต่อยู่ต่าง multiplicity กันเช่นจาก $T_1 \rightarrow S_0$ กระบวนการนี้เป็นชนิด spin-forbidden

เมื่อ species ใดถูกเร้าก็จะไปสู่สถานะที่มีระดับพลังงานของการสั่นสูงกว่า และพลังงานนี้จะสูญเสียไปอย่างรวดเร็ว (ในเวลาประมาณ 10^{-10} วินาที) โดยการส่งผ่านเนื่องจากการชน (collisional transfer, เช่น ชนกับโมเลกุลของตัวทำละลาย) และลงสู่ระดับพลังงานของการสั่นที่ต่ำกว่า กระบวนการนี้เรียกว่า vibrational cascade หรือ vibrational relaxation เมื่อเกิดกระบวนการนี้แล้ว มักเกิด radiative deactivation จากระดับพลังงานของการสั่นที่ต่ำสุดของสถานะเร้าลงสู่ระดับพลังงานที่ต่ำของสถานะปรกติ เมื่อเป็นเช่นนี้ย่อมเป็นธรรมดาที่พลังงานซึ่งคายออกมาจะน้อยกว่าที่ดูดกลืนเข้าไปทำให้สเปกตรัมของการดูดกลืนเลื่อน (shift) ไปทางความยาวคลื่นที่ยาวกว่าความยาวคลื่นของแสงที่ดูดกลืนเข้าไป (ลักษณะเช่นนี้เป็น Stokes' law) ในบางครั้งสถานะเร้าอาจได้รับพลังงานความร้อนเพิ่มขึ้น และขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานของการสั่นที่สูงขึ้นก่อนที่จะเกิด deactivation กรณีนี้สเปกตรัมของการคายพลังงานจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สั้นกว่าความยาวคลื่นของสเปกตรัมของการดูดกลืนพลังงาน ลักษณะเช่นนี้เป็นการค้านกับ Stokes' law

non-radiative process เป็นกระบวนการที่ไม่มีการคายรังสี (แสง) มีอยู่ 2 แบบด้วยกัน คือ internal conversion (IC) กับ intersystem crossing (ISC)

Internal conversion เป็นการเปลี่ยนสถานะจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่งซึ่งมี multiplicity เหมือนกันโดยไม่มีการสูญเสียพลังงาน ตัวอย่างได้แก่การเปลี่ยนสถานะจาก $S_1 \rightarrow S_0$ ตามรูปที่ 1.9 โดยที่สถานะปรกติจะเกิดขึ้นก่อนในระดับพลังงานของการสั่นที่สูงกว่า แล้วจึงเกิด vibrational cascade ตามมาอย่างรวดเร็วเพื่อลงสู่ระดับพลังงานที่ต่ำสุด



รูปที่ 1.๑ Jablonski diagram แสดงเส้นทางของการเร้าและ deactivation

- A = absorption ($\sim 10^{-15}$ s)
- F = fluorescence (10^{-9} - 10^{-5} s)
- P = phosphorescence (10^{-5} - 10^{-3} s)
- V = vibrational cascade ($\sim 10^{-10}$ s)
- IC = internal conversion ($\sim 10^{-10}$ s)
- ISC = intersystem crossing ($\sim 10^{-6}$ s)

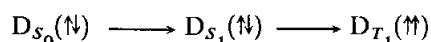
ส่วน Intersystem crossing เป็นการเปลี่ยนจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่ง ซึ่งมี multiplicity ต่างกันโดยไม่มีการสูญเสียพลังงาน เป็นเส้นทางที่ไปสู่สถานะตรีplet จากสถานะซิงเกิลต์ได้ดีที่สุด ในรูปที่ 1.8 ในตำแหน่งที่เส้นกราฟของสถานะเร้าซิงเกิลต์ ตัดกับสถานะเร้าตรีplet ค่าพลังงานศักย์และพลังงานจลน์ของทั้งสองสถานะนี้จะเท่ากัน จึงอาจเกิด intersystem crossing จากสถานะซิงเกิลต์ไปสู่สถานะตรีplet กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อสถานะเร้าซิงเกิลต์และสถานะเร้าตรีplet มีระดับพลังงานใกล้เคียงกัน ตรีplet ที่เกิดขึ้นจาก intersystem crossing จะมีพลังงานของการสั่นสูง ทำให้เกิด vibrational cascade ตามมาอย่างรวดเร็ว สำหรับกระบวนการที่กลับกันนี้คือจาก $T_1 \rightarrow S_1$ นั้น จะเกิดขึ้นได้ยากมาก เพราะสถานะตรีplet ที่อยู่ในรูปที่เสถียรที่สุดมีพลังงานต่ำกว่าสถานะซิงเกิลต์ ความง่ายต่อการเกิดและประสิทธิภาพของ intersystem crossing จะเปลี่ยนแปลงไปในสารแต่ละตัว โดยขึ้นอยู่กับสถานะแวดล้อมทางโครงสร้างของโครโมฟอร์ แต่โดยทั่วไปแล้วเราอาจถือเป็นหลักได้ว่า ถ้าสถานะเร้าซิงเกิลต์ยังมีช่วงเวลาคงอยู่ยืงยาวได้เท่าใด โอกาสที่จะเกิดกระบวนการนี้ก็จะยังมีได้มากขึ้นเท่านั้น ตัวอย่างเช่น สารประกอบประเภทคาร์บอนิลจะสามารถเกิดมีประชากรของสถานะตรีplet ได้มาก เพราะกระบวนการนี้เกิดขึ้นได้ดี

1.6 การส่งผ่านพลังงานของการเร้าโดย sensitization และ quenching

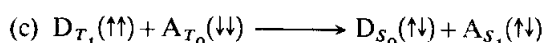
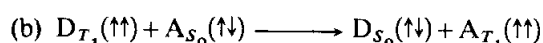
sensitization หมายถึงการเร้าโมเลกุลที่อยู่ในสถานะปรกติโดยการส่งผ่านพลังงาน (energy transfer) จาก species อื่นที่อยู่ในสถานะเร้า และ species ดังกล่าวนี้นี้เราเรียกว่า sensitizer ส่วน quenching หมายถึง deactivation ของ species ที่อยู่ในสถานะเร้า โมเลกุลที่ทำให้เกิดกระบวนการเช่นนี้เรียกว่า quencher ทั้ง sensitization และ quenching มีบทบาทสำคัญในทางโฟโตเคมีอินทรีย์ ความง่ายและความมีประสิทธิภาพของการเกิด intersystem crossing นั้นจะแตกต่างกันไปแล้วแต่สารแต่ละตัวไป โดยเฉพาะกรณีของโอเลฟินนั้น ประชากรของสถานะเร้าตรีplet ไม่สามารถเกิดขึ้นได้โดยวิธีนี้มากนัก อย่างไรก็ตาม สถานะตรีplet ก็อาจเกิดขึ้นได้จากการส่งผ่านพลังงานของการเร้าจากโมเลกุลอื่นที่อยู่ในสถานะตรีplet กรณีที่มีการส่งผ่านพลังงานอิเล็กตรอนระหว่าง species หนึ่งซึ่งอยู่ในสถานะเร้ากับอีก species หนึ่งซึ่งอยู่ในสถานะปรกตินั้น spin angular momentum ทั้งหมดในตอนที่ถ่าย (overall) จะไม่เปลี่ยนแปลง donor molecule (D, ทำหน้าที่เป็น sensitizer) ที่สถานะ-

เร้า และ acceptor molecule (A, ทำหน้าที่เป็น quencher) ที่สภาวะปรกติจะมีการส่งผ่านพลังงานเกิดขึ้นได้ 3 ลักษณะดังสมการ (a) - (c) ต่อไปนี้ ลูกศรในวงเล็บแสดงการสปีปของอิเล็กตรอน

ขั้นแรกเป็นการเร้า donor molecule ให้ไปสู่สภาวะเร้าซิงเกิลต์และทริปเพิลต์



และจะเกิดการส่งผ่านพลังงานให้แก่ acceptor molecule ได้หลายกระบวนการ ดังนี้



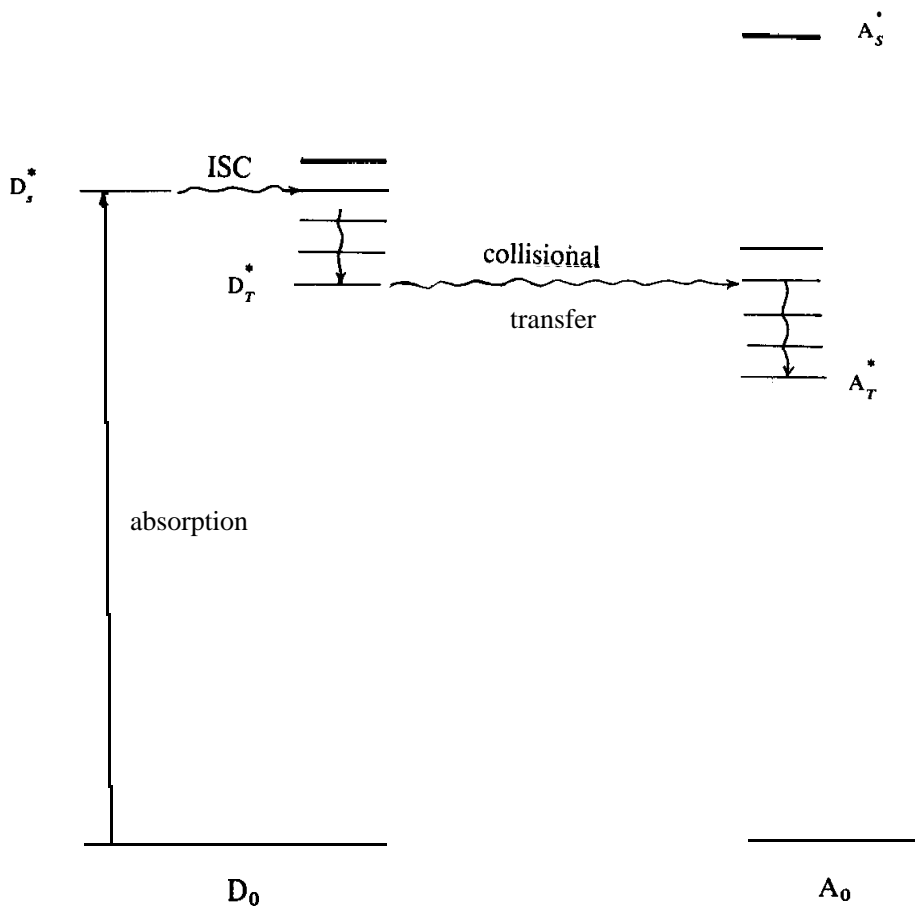
กรณีแรก acceptor สภาวะปรกติ (A_{S_0}) จะทำหน้าที่เป็น quencher ของ donor สภาวะเร้าของซิงเกิลต์ (D_{S_1}) ทำให้ได้ donor สภาวะปรกติ (D_{S_0}) และ acceptor สภาวะเร้าซิงเกิลต์ (A_{S_1}) (ดู (a)) สำหรับกรณีที่สอง donor สภาวะเร้าทริปเพิลต์ (D_{T_1}) ส่งผ่านพลังงานให้แก่ acceptor สภาวะปรกติ (A_{S_0}) จะได้สภาวะเร้าทริปเพิลต์ (A_{T_1}) (ดู (b)) กรณีที่สาม ถ้ามี species ที่เป็นทริปเพิลต์ในสภาวะปรกติ (D_{T_0}) เช่นออกซิเจนโมเลกุล ก็อาจเกิด quenching ของ donor ซึ่งเป็นสภาวะเร้าทริปเพิลต์ (D_{T_1}) ไปเป็นสภาวะเร้าซิงเกิลต์ (D_{S_1}) และ acceptor (เช่นออกซิเจน) ก็จะอยู่ในสภาวะเร้าซิงเกิลต์ (A_{S_1}) (ดู (c))

การส่งผ่านพลังงานของการเร้า (excitation energy transfer) มี 2 แบบด้วยกัน คือ resonance-excitation transfer และ exchange-energy transfer

resonance-excitation transfer จะเกิดขึ้นเมื่อสเปกตรัมของการดูดกลืน (absorption spectrum) ของ acceptor เหลื่อมซ้อนกับสเปกตรัมของการคาย (emission spectrum) ของ donor ส่วน exchange-energy transfer นั้นยังไม่ค่อยทราบรายละเอียดกันมากนัก การส่งผ่านพลังงานอาจเกิดขึ้นระหว่าง donor และ acceptor ที่มีช่วงความยาวคลื่นของพลังงานห่างกันได้มากถึง 5 nm กระบวนการนี้จะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อ deactivation ของ donor molecule และการเร้าของ acceptor molecule มี spin-allowed ที่ไม่ขึ้นต่อกันดังที่แสดงใน (a) ข้างต้น ฉะนั้น singlet sensitization จึงเกิดขึ้นได้โดย resonance-excitation transfer สำหรับกรณีของ exchange-energy transfer นั้นโมเลกุลจะต้องชนกันหรือเกือบชนกัน เพื่อให้หมอกอิเล็กตรอนของ donor และ acceptor เกิดเหลื่อมซ้อนกันได้ ในย่านที่มีการเหลื่อมซ้อนกันนั้น เราไม่

สามารถบอกความแตกต่างระหว่างอิเล็กตรอนของ donor และ acceptor และอิเล็กตรอนที่ถูกเร้าของ donor อาจถูกส่งผ่านไปยังที่ acceptor molecule ได้ แต่รายละเอียดของขั้นตอนการส่งผ่านพลังงานยังไม่เป็นที่ทราบกันดีนัก exchange-energy transfer จะต้องมีการอนุรักษ์ spin angular momentum ดังนั้นกระบวนการ (a) - (c) จึงเกิดขึ้นได้ (allowed)

การส่งผ่านพลังงานการเร้าโดยการชนกันของโมเลกุลเป็นวิธีที่ดีที่สุดเพื่อทำให้เกิดประชากรของสถานะทรูปเปล็ดสำหรับโมเลกุลที่เกิด intersystem crossing ได้ไม่ดี กรณีนี้ได้แก่กระบวนการ (b) ที่กล่าวมาแล้ว รูปที่ 1.10 แสดงให้เห็นว่า acceptor ถูก sensitize ไปอยู่ในสถานะทรูปเปล็ด กรณีนี้พลังงานของทรูปเปล็ดของ donor molecule จะต้องมากกว่าพลังงานของ acceptor มิเช่นนั้นจะไม่เกิด sensitization นอกจากนี้ donor ที่เป็นทรูปเปล็ดจะต้องมีช่วงเวลาที่ยาวนานพอที่จะมีการชนกันเกิดขึ้น (ช่วงเวลาของอยู่ประมาณ 10^{-6} วินาที ก็ถือว่าเป็นการเพียงพอสำหรับกรณีนี้ ถ้าความเข้มข้นของ acceptor เป็น 0.01 mol/dm^3) และจะต้องมีเสถียรภาพทางโฟโตเคมี สถานะเร้าที่หนึ่งของซิงเกิลต์ของ acceptor จะต้องมีความสูงกว่าของ donor หากไม่เป็นเช่นนั้นแล้วการเร้าซิงเกิลต์ (คือ $A_0 \rightarrow A_1^*$) จะเกิดแข่งกับการส่งผ่านพลังงานของซิงเกิลต์ ($D_1^* \rightarrow A_1^*$) เนื่องจากระดับพลังงานทรูปเปล็ดของ donor มีความสูงกว่า acceptor molecule ฉะนั้น sensitization ให้เป็นทรูปเปล็ดจะทำให้ acceptor มีสถานะทรูปเปล็ดซึ่งมีพลังงานการสั่นที่สูงขึ้น ทำให้เกิด vibrational cascade ตามมาได้ ถ้าเราเลือก donor molecule อย่างระมัดระวัง การเกิด exchange-energy transfer จะเป็นวิธีการที่ทำให้เกิดประชากรของสถานะเร้าของ acceptor molecule ได้อย่างจำเพาะเจาะจง (selective)



D = Donor; A = Acceptor

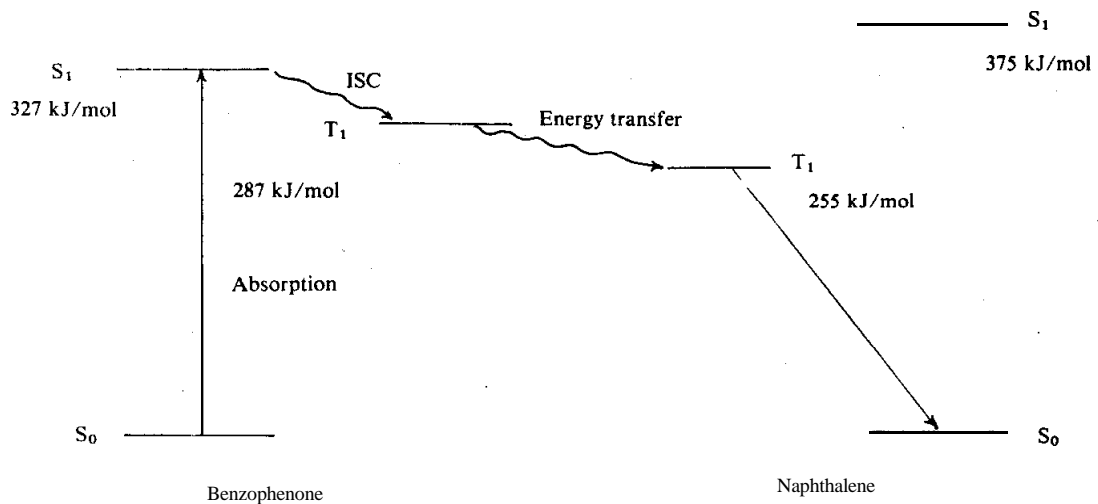
รูปที่ 1.10 การเกิดสถานะเร้าทริปเปิลต์โดยการส่งผ่านพลังงานเนื่องจากการชนกันระหว่าง donor และ acceptor

triplet sensitizer ที่ใช้กันมากที่สุดสารหนึ่งได้แก่ benzophenone ตัวอย่างหนึ่งของ sensitization ได้แก่การใช้ benzophenone เพื่อทำให้เกิดประชากรของสถานะทริปเปิลต์ของแอนพธาไลน์ ข้อมูลสำหรับสถานะเร้าซิงเกิลต์และทริปเปิลต์ของแอนพธาไลน์และ benzophenone ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 Benzophenone sensitization of naphthalene

	λ_{max} (nm)	E_{S_1} (kJ/mol)	E_{T_1} (kJ/mol)	τ_{T_1} (sec)	$\Phi_{ISC}^\#$
Naphthalene	320	375	255	10^{-3}	0.4
Benzophenone	367	327	287	10^{-5}	1.0

เมื่อรีดิวส์ benzophenone ด้วยแสง (จะกล่าวถึงรายละเอียดอีกครั้งหนึ่งในภายหลัง) จะเกิดปฏิกิริยาโดยผ่านสถานะเร็ว T_1 ของ benzophenone แต่ถ้าเติมเนพทาลีนลงไปในส่วนผสมของปฏิกิริยาจะไม่เกิดปฏิกิริยาดังกล่าว เราอาจเข้าใจได้ง่ายขึ้นเมื่อดูระดับพลังงานของ benzophenone และเนพทาลีน ในรูปที่ 1.11

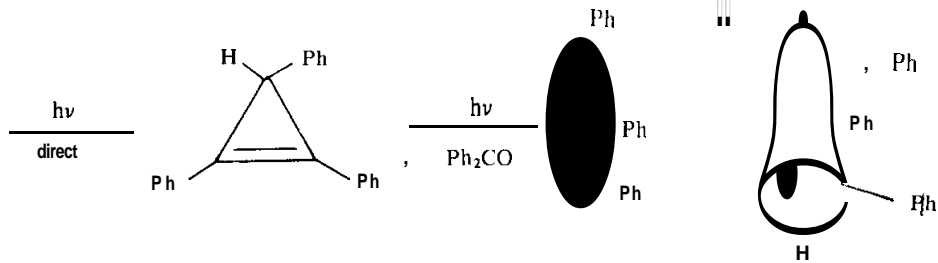


รูปที่ 1.11 การส่งผ่านพลังงานระหว่าง benzophenone และเนพทาลีน

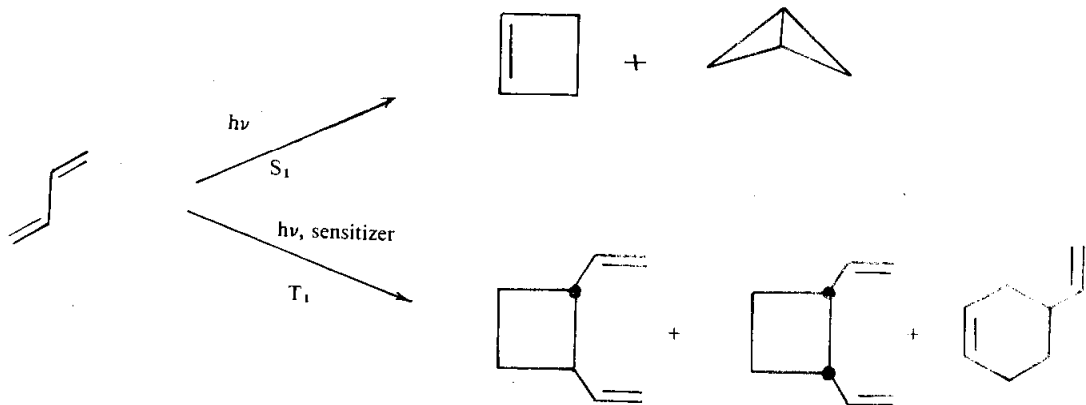
[#] หมายถึง quantum yield (ดูหัวข้อ 1.7)

จะเห็นได้ว่าแอนพธาไลน์ (ซึ่งในที่นี้ทำหน้าที่เป็น quencher) จะมีสถานะเร้าซิงเกิลต์ (S_1) สูงกว่าสถานะเร้าซิงเกิลต์ของ benzophenone (ซึ่งในที่นี้ทำหน้าที่เป็น sensitizer) จะไม่เกิดการส่งผ่านพลังงานซิงเกิลต์จาก benzophenone ไปสู่อันพธาไลน์ แต่สถานะเร้า-ทริปเพิลต์ (T_1) ของอันพธาไลน์ต่ำกว่าสถานะเร้าทริปเพิลต์ของ benzophenone ฉะนั้นพลังงานทริปเพิลต์ของ benzophenone จึงถูกส่งผ่านไปยังอันพธาไลน์ได้ มีผลทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาการรีดิวซ์ของ benzophenone

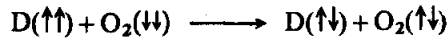
เนื่องจากพลังงานและรูปร่างทางเรขาคณิตของสถานะเร้าซิงเกิลต์และสถานะเร้าทริปเพิลต์ของโมเลกุลหนึ่ง ๆ มีค่าแตกต่างกัน ปฏิกิริยาโฟโตเคมีของโมเลกุลซึ่งมีสถานะต่างกันนี้อาจจะแตกต่างกันโดยสิ้นเชิง ตัวอย่างเช่น triphenylcyclopropene มีเสถียรภาพต่อการทำโฟโตลิซิส (photolysis) โดยตรง (direct) จะได้สถานะเร้าซิงเกิลต์ แต่เมื่อมี benzophenone เป็น sensitizer สารดังกล่าวจะเกิด dimerization จากสถานะเร้าทริปเพิลต์



ทำนองเดียวกันเมื่อทำโฟโตลิซิส 1,3-butadiene โดยตรงจะเกิด ring closure แต่ถ้าทำโฟโตลิซิสโดยมี sensitizer จะทำให้เกิด dimerization



ได้ยากโดยกระบวนการอื่นดังกล่าวมาแล้ว แต่กระบวนการตรงกันข้ามคือ quenching ของ species ที่อยู่ในสถานะเร้าโดยโมเลกุลที่อยู่ในสถานะปรกติจะทำให้ species ดังกล่าวนั้นหมดไป quencher ที่พบกันบ่อยมากได้แก่ออกซิเจนโมเลกุล (ซึ่งเป็นตรีplet ที่สถานะปรกติ) เมื่อออกซิเจนชนกับ species ซึ่งอยู่ในสถานะเร้าจะทำให้เกิดการ quenching ของตรีplet และออกซิเจนจะกลายเป็นสถานะเร้าซึ่งเกิดตามสมการ (c) ข้างต้น คือ



พลังงานที่ใช้เพื่อเร้าออกซิเจนไปสู่สถานะเร้าซึ่งเกิดระดับต่ำสุดมีค่าประมาณ 92 kJ/mol ซึ่งมีค่าน้อยกว่าพลังงานตรีplet ของโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ (เช่น เบนซีนมี $E_T = 357$ kJ/mol แอนทราซีนมี $E_T = 176$ kJ/mol เป็นต้น) การที่พลังงานมีค่าน้อยก็เนื่องมาจากสถานะเร้าซึ่งเกิดระดับต่ำสุดของออกซิเจนได้มาจากการสปินกลับทิศและการเข้าสู่ของอิเล็กตรอนใน degenerate π^* level และเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ

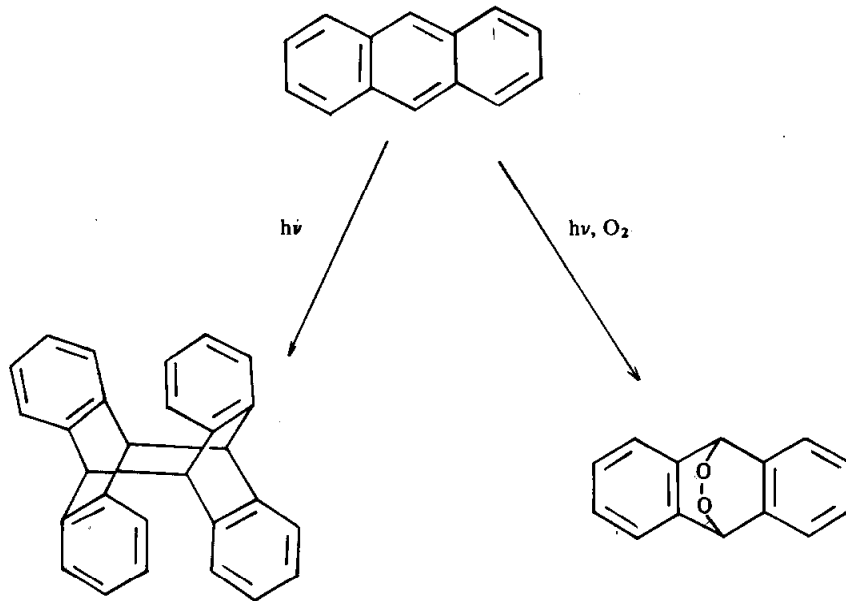


ได้มีการแสดงให้เห็นว่าออกซิเจนที่สถานะปรกติสามารถ quench อะซีโตนที่อยู่ในสถานะตรีplet เกือบจะทุกครั้งที่เกิดการชนกัน quenching species ที่เป็นสถานะเร้าซึ่งเกิดก็เกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพเช่นกัน กฎการอนุรักษ์การสปิน (spin conservation rule) ได้ทำนายว่า quenching ของ donor ที่เป็นซิงเกิลตไปสู่สถานะเร้าตรีplet เกิดขึ้นได้แต่จริง ๆ แล้วไม่ค่อยพบกัน



ที่พบคือ donor molecule จะถูก deactivate ลงสู่สถานะปรกติซึ่งเกิด ได้มีผู้เสนอคำอธิบายไว้ว่าเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะมีการเพิ่มของ spin-orbit coupling โดยออกซิเจน ซึ่งเป็น paramagnetic ทำให้เกิดจำนวนของ spin-forbidden deactivation เพิ่มขึ้น การที่ออกซิเจนในสถานะตรีplet เข้ามาเกี่ยวข้องกับ charge-transfer complex ซึ่งมี species ที่เป็นสถานะเร้าซึ่งเกิดก็เข้าใจว่าทำให้เกิด spin-forbidden deactivation อย่างไรก็ตาม singlet quenching มีความสำคัญน้อยกว่า triplet quenching มาก เพราะโดยทั่วไปแล้ว ความเข้มข้นที่สมดุลของ species ซึ่งเป็นสถานะเร้าซึ่งเกิดมักจะต่ำกว่าสถานะเร้าตรีplet มาก ผลดังกล่าวนี้เนื่องมาจากความแตกต่างของช่วงเวลาที่คงอยู่ของสถานะเร้าทั้งสอง เราอาจพบได้

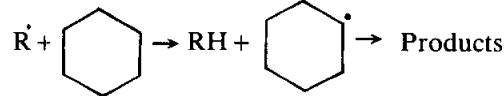
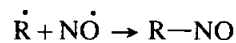
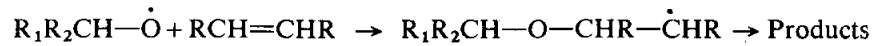
บ่อย ๆ ว่า ออกซิเจนในสถานะซิงเกิลต์ซึ่งเกิดขึ้นจาก quenching ของสถานะเร้าทริปเปิลต์ ทำให้ปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นอย่างอื่น ตัวอย่างเช่น เมื่อไม่มีออกซิเจนแอนทราซีนจะ dimerize เมื่อเราฉายแสง แต่ถ้ามีออกซิเจนอยู่ด้วยจะได้ endoperoxide สารผลิตภัณฑ์ชนิดหลังนี้ เกิดขึ้นจาก triplet quenching แล้วตามด้วยการ add ออกซิเจนในสถานะซิงเกิลต์เข้าไป โมเลกุลของแอนทราซีนซึ่งอยู่ที่สภาวะปรกติ



ปฏิกิริยาโฟโตเคมีที่เกิดขึ้นจากสภาวะทริปเปิลต์ ถ้าเราเติม triplet quencher ที่เหมาะสมลงไปด้วยจะป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยา หรือทำให้เกิดปฏิกิริยาช้า หรือเปลี่ยนให้เป็นปฏิกิริยาอื่นได้ ตัวอย่าง quencher ประเภทนี้ได้แก่ไดอิน ไดอินมักมีพลังงานของสภาวะซิงเกิลต์สูง แต่มีพลังงานของสภาวะทริปเปิลต์ต่ำ เช่นเมื่อทำปฏิกิริยาโฟโตเคมี cyclopentenone จะเกิด dimerization แต่เมื่อมี 1,3-pentadiene อยู่ด้วยจะไม่เกิดปฏิกิริยา

สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ triplet sensitizer เท่านั้น แสดงว่าปฏิกิริยานั้น เกิดจากสภาวะทริปเปิลต์ และเราตรวจสอบว่ามีสภาวะทริปเปิลต์ได้โดยใช้ e.s.r. spectroscopy ขณะที่ทำปฏิกิริยาโฟโตเคมี ถ้าปฏิกิริยาใดเกิดเปลี่ยนไปได้ง่าย (sensitive) เมื่อมี quencher อยู่ด้วย หรือให้สารผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างไปเมื่อใช้ sensitizer ด้วย แสดงว่าปฏิกิริยานั้น เริ่มต้นด้วยสภาวะเร้าซิงเกิลต์

ในปฏิกิริยาโฟโตเคมีหลายปฏิกิริยา species ที่อยู่ในสถานะเร้าจะเสื่อมสลาย (decompose) ไปเป็นฟรีแรดิคัล เราตรวจสอบว่ามีฟรีแรดิคัลได้โดยใช้สารดักจับ (trap) สารดักจับบางตัว เช่น DPPH (2, 2-diphenyl-1-picryl hydrazyl) นิยมใช้ในการตรวจสอบแรดิคัลในปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ความร้อน (thermal reaction) แต่ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในปฏิกิริยาโฟโตเคมี เพราะสารนี้ดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ต ออกซิเจนก็ไม่เหมาะที่จะใช้เช่นกัน เพราะมีสมบัติเป็น quencher ด้วย เรานิยมใช้โอเลฟิน ไนตริกออกไซด์ (NO[•]) และตัวทำลายที่เป็นไฮโดรคาร์บอน เป็นสารดักจับแรดิคัล



1.7 Quantum yield

โฟตอนที่โมเลกุลดูดกลืนเข้าไปจะทำให้เกิดกระบวนการทางแสง (photoprocess) ประสิทธิภาพของกระบวนการนี้ เราอาจแสดงได้ด้วย quantum yield (ใช้สัญลักษณ์ Φ) ซึ่งหมายถึง fraction ของการเร้าซึ่งนำไปสู่กระบวนการทางแสงโดยเฉพาะกระบวนการหนึ่ง หรือเขียนได้เป็น

$$\Phi = \frac{\text{จำนวนโมเลกุลที่เกิดกระบวนการทางแสง}}{\text{จำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืน}}$$

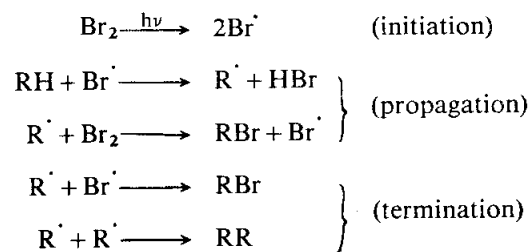
ผลรวมของ quantum yields ของกระบวนการทางแสงทั้งหมดจะมีค่าเท่ากับ 1 ถ้าโฟตอนที่โมเลกุลดูดกลืนเข้าไปทำให้เกิดกระบวนการทางแสงได้ทุกโฟตอน ตัวอย่างเช่น โมเลกุลสมมุติโมเลกุลหนึ่งอาจมีค่า quantum yield เป็นดังนี้ $\Phi(\text{fluorescence}) = 0.45$, $\Phi(\text{phosphorescence}) = 0.50$, $\Phi(\text{isomerization}) = 0.05$ ค่า quantum yield ไม่จำเป็นต้องเป็นไปในทำนองเดียวกับค่าผลผลิตของปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction yield) เราอาจทำให้โมเลกุลสมมุติข้างต้นเกิด isomerize ได้ผลผลิตทางเคมีถึง 100% โดยการฉายแสงต่อไปเป็นเวลานาน เพราะจะทำให้โมเลกุลในสถานะเร้าที่กลับลงสู่สถานะปรกติได้รับโฟตอนกลับขึ้นไปสู่สถานะเร้าเพื่อให้เกิด isomerization ได้ทั้งหมด ข้อยกเว้นของตัวอย่างนี้ได้แก่กรณีที่สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก isomerization นี้ไม่เสถียรภายใต้สภาวะที่ใช้ หรือไม่ก็ดูดกลืนแสงเกิดกระบวนการทางโฟโตเคมีอื่นต่อไป

อย่างไรก็ตาม ในการศึกษาปฏิกิริยาโฟโตเคมีนั้น เราสนใจเฉพาะ quantum yield ของกระบวนการปฏิกิริยาโฟโตเคมี จึงอาจเขียนให้เฉพาะลงไปได้อันนี้

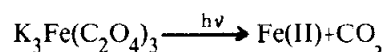
$$\Phi = \frac{\text{จำนวนโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยา}}{\text{จำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืน}} \quad \text{โดยเปรียบเทียบใน 1 หน่วย}$$

ปริมาตรและหน่วยเวลาเดียวกัน

ปฏิกิริยาโฟโตเคมีส่วนใหญ่ ค่า quantum yield อยู่ระหว่าง 0 - 1 แต่ในปฏิกิริยาลูกโซ่ (chain reaction) ซึ่งมีการดูดกลืนโฟตอนเพื่อเริ่มปฏิกิริยา อาจมีค่า quantum yield เป็นเลขยกกำลังต่าง ๆ กันได้ เช่น ปฏิกิริยา free radical halogenation ของสารประกอบประเภทอัลเคน ปฏิกิริยาจะเริ่มต้นโดยการแตกตัวโดยแสง (photolytic dissociation) ของเฮโลเจนโมเลกุล แล้วจึงเกิดขึ้น radical propagation ได้ เฮโลเจนเรดิคัล กรณีนี้ Φ จะมีค่าสูง ก็ประมาณ 10^5



การหา quantum yield ของกระบวนการใดจะถูกต้องเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับ การหาจำนวนโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยา (หรือที่เกิดขึ้น) และจำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืนไปได้ อย่างแม่นยำ ประการแรกนั้นเราสามารถวิเคราะห์ทางเคมีได้ ส่วนประการหลังนั้นวิธีที่ดีที่สุดในการวัดจำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืนไป ทำได้โดยเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ได้ทำการหา quantum yield มาแล้วอย่างถูกต้องแน่นอนในช่วงต่าง ๆ ของความยาวคลื่น กรณีนี้เราทำได้โดยใช้เทคนิค thermopile galvanometer และระบบนี้เรียกว่า actinometer เราสามารถใช้เครื่องมือนี้หา quantum yield ของปฏิกิริยาโฟโตเคมีที่เกิดทั้งในสถานะที่เป็นแก๊ส และในสถานะที่เป็นสารละลาย actinometer ชนิดที่ใช้กับปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นสารละลาย ส่วนใหญ่จะมีสารละลายกรดซัลฟูริกของ potassium trisoxalatoferate ถ้าเราใช้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วงกว้าง (คือประมาณ 250-500 nm) iron (III) จะถูกรีดิวซ์ไปเป็น iron (II) และ oxalate จะเกิดการออกซิไดส์ในขณะเดียวกัน ดังนี้

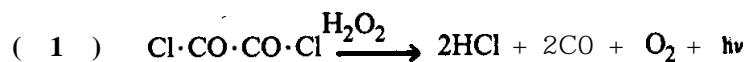


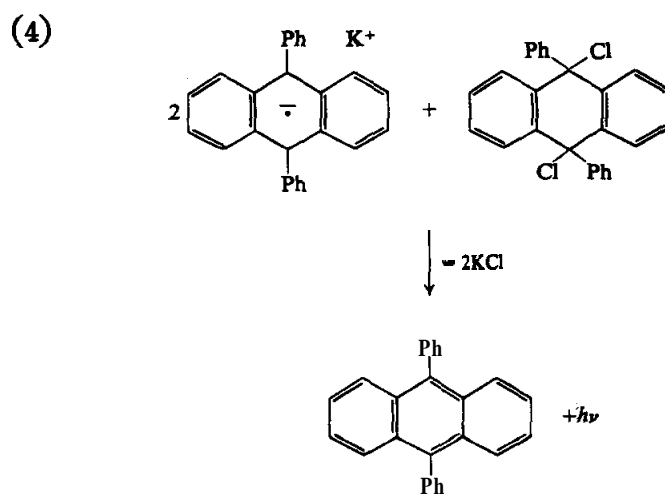
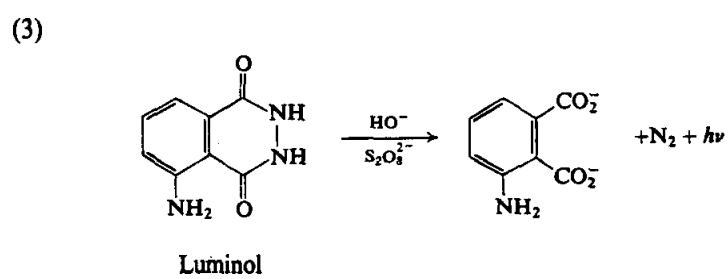
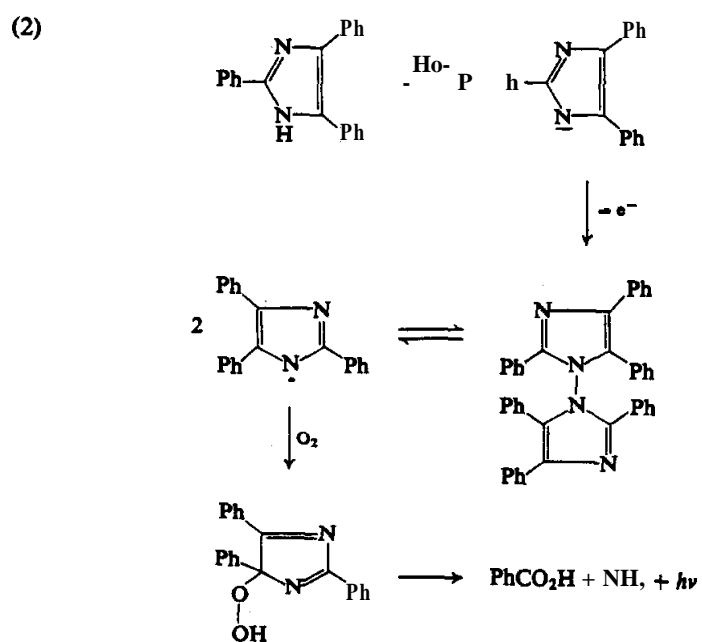
ข้อดีก็คือทั้ง iron (II) และ oxalate complex ต่างก็ไม่ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ใช้ ปริมาณของ iron (II) ที่เกิดขึ้น เราวัดได้โดยวิธี spectrophotometry หลังจากที่เปลี่ยนให้เป็น 1, 10-phenanthroline iron (II) ซึ่งมีค่า absorptivity สูง จำนวนของโฟตอนที่ถูกดูดกลืนไปในปฏิกิริยาที่เป็นสารละลายนั้นเราหาได้ดังนี้ ในขั้นแรกให้ปรับความเข้มข้นของ $K_3Fe(C_2O_4)_3$ ใน actinometer จนกระทั่งสารละลายดูดกลืนแสงเท่ากับที่สารละลายของปฏิกิริยาที่ต้องการหา quantum yield ดูดกลืนไว้ กรณีนี้สามารถทำได้โดยใช้หลอดแสง (light tubes) สารละลายเหล่านี้จะถูกฉายแสงภายใต้สภาวะที่เหมือนกันทุกประการกับที่ปริมาณของ iron (II) ที่เกิดขึ้น และวัดหาปริมาณได้ดังกล่าวแล้ว จากนั้นเราจะคำนวณหาจำนวนโฟตอนที่ถูกดูดกลืนไปได้ จากการที่เรารู้ค่า quantum yield ของการเปลี่ยน $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$ ที่ความยาวคลื่นที่ใช้และจากจำนวนของไอออน $Fe(II)$ ที่เกิดขึ้น เนื่องจากเราใช้สภาวะของปฏิกิริยาเหมือนกัน ฉะนั้นจำนวนของโฟตอนที่ระบบของปฏิกิริยาดูดกลืนไว้ (และต้องการหา quantum yield) จึงเท่ากัน

1.8 Chemiluminescence

กระบวนการคายพลังงานออกมาในรูปของแสงซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีอีกอย่างหนึ่งได้แก่ luminescence ถ้ากระบวนการเร้าอิเล็กตรอนให้ไปสู่สภาวะเร้า (ซึ่งจะทำให้เกิดการคายพลังงานออกมาในรูปของแสงต่อไป) เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมี ก็จะเรียกว่า chemiluminescence และถ้ากระบวนการดังกล่าวนี้เกิดขึ้นในสิ่งมีชีวิตก็เรียกว่า bioluminescence

ตัวอย่างของปฏิกิริยา chemiluminescence มีดังต่อไปนี้



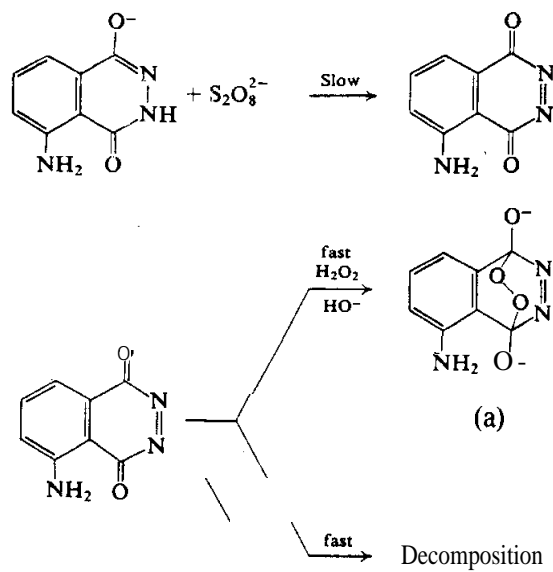


สำหรับกลไกในการเกิดกระบวนการนี้มี 3 ขั้นตอน คือ

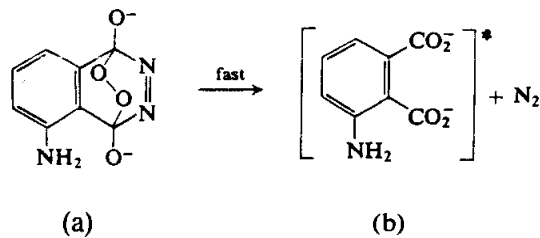
- (1) การเกิดอินเทอร์มีเดียต
- (2) การเปลี่ยนพลังงานทางเคมีของอินเทอร์มีเดียตนี้เป็นพลังงานของอิเล็กตรอน
- (3) การคายพลังงานออกมาในรูปของแสง

ตัวอย่างของการเกิดปฏิกิริยา chemiluminescence ตามขั้นตอนต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้น ได้แก่ ปฏิกิริยาระหว่าง luminol กับ potassium persulphate และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายที่เป็นด่าง

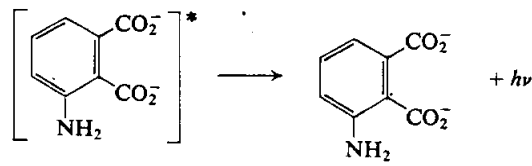
ขั้นตอนที่ 1 การเกิดอินเทอร์มีเดียต (a)



ขั้นตอนที่ 2 การเปลี่ยนพลังงานเคมีของอินเทอร์มีเดียต (a) ไปเป็นพลังงานของอิเล็กตรอนในสาร (b)

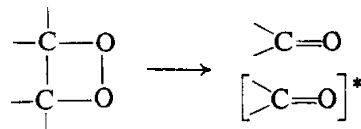


ขั้นตอนที่ 3 การคายพลังงานออกมาในรูปของแสง



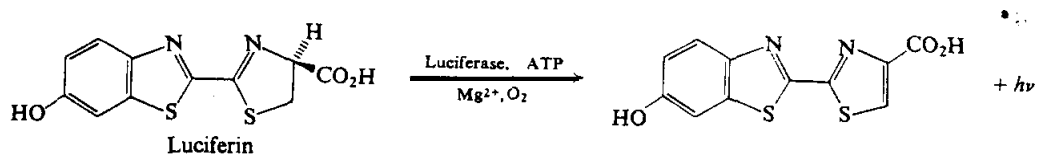
(b)

สาเหตุที่การสลายตัวของเปอร็อกไซด์อินเทอร์มีเดียตเกิดการรั่วอิเล็กตรอนได้นั้น ได้มีผู้พยายามให้คำอธิบายไว้หลายประการ เหตุผลหนึ่งคือ ขั้นตอนการสลายตัวเป็นแบบ concerted ปฏิกริยาดังกล่าวเป็น reverse cycloaddition ที่มี 4π อิเล็กตรอนเข้ามาเกี่ยวข้อง (ดูบทที่ 7) ซึ่งถ้ามีการอนุรักษ์สมมาตรของออร์บิทัล (ดูบทที่ 5) จะเกิดการรั่วอิเล็กตรอนของหมู่คาร์บอนิลหมู่หนึ่งของสารผลิตภัณฑ์



แบบฝึกหัดที่ 1

- รังสีอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่นต่อไปนี้ จะมีพลังงาน (เป็น kJ/mol) เท่าใด
 - 184.7 นาโนเมตร (nm)
 - 253.7 นาโนเมตร
 - 366.0 นาโนเมตร
- Furan มีแบนด์การดูดกลืนช่วงความยาวคลื่นที่ยาวเป็น 250 นาโนเมตร เมื่อแสงที่มีความยาวคลื่นเดียวกันนี้ผ่านเซลล์ขนาด 10 เซนติเมตร ซึ่งมีสารละลาย 10% furan ปรากฏว่าแสงถูกดูดกลืนไว้ 20.8%
 - absorbance ($\log I_0/I$) ของสารละลายมีค่าเท่าใด
 - ถ้าเปลี่ยนไปใช้เซลล์ขนาด 20 เซนติเมตร สารละลายเดิมนี้จะทำให้แสงผ่านออกมาได้กี่เปอร์เซ็นต์
 - molar absorptivity ของ furan ที่ 250 นาโนเมตร จะมีค่าเท่าใด
 - แบนด์การดูดกลืนดังกล่าวเกิดจากการเปลี่ยนสถานะ $\pi \rightarrow \pi^*$ หรือไม่
- การเปลี่ยนสถานะ $n \rightarrow \pi^*$ ของ cyclohexanone ควรจะเกิดที่ความยาวคลื่นยาวกว่าหรือสั้นกว่าเปลี่ยนสถานะ $n \rightarrow \pi^*$ ของ 2-cyclohexenone เพราะเหตุใด
- Internal conversion มีส่วนที่เหมือนกันและแตกต่างไปจาก intersystem crossing อย่างไรบ้าง
- แบนด์การดูดกลืนที่มีช่วงความยาวคลื่นยาวของ benzophenone มีความเข้มต่ำ (ϵ_{max} ประมาณ 100 ลิตรต่อโมลต่อเซนติเมตร) และแบนด์นี้จะเลื่อน (shift) ไปทางช่วงความยาวคลื่นที่สั้นกว่าเดิม เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายจาก cyclohexane เป็นเอทานอล สำหรับ 4,4-bis-(dimethylamino) benzophenone นั้น แบนด์ที่มีความยาวคลื่นยาวจะมีความเข้มสูงกว่ามาก (ϵ_{max} ประมาณ 10,000 ลิตรต่อโมลต่อเซนติเมตร) และแสดงผลของตัวทำละลายในทางตรงกันข้ามกับกรณีของ benzophenone จงอธิบายผลที่ได้นี้
- เหตุใด quantum yield ของปฏิกิริยา chlorination ของอัลเคน โดยใช้แสงในการเริ่มต้นให้เกิดปฏิกิริยาจึงอาจมีค่าได้ถึง 10,000
- Luciferin เป็นสารสำคัญที่มีอยู่ในหิ่งห้อย *Photinus pyralis* สามารถเกิด bioluminescence ทำให้เกิดการเปล่งแสงออกมาดังสมการต่อไปนี้



จงอธิบายว่าขั้นตอนที่สำคัญในการเกิดกระบวนการนี้มีอะไรบ้าง